



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *Institut National Polytechnique de Toulouse*

Discipline ou spécialité : *Energétique et transferts*

---

Présentée et soutenue par *Fabien CHAUVET*

Le 26/11/2009

Titre : *Effet des films liquides en évaporation*

---

### JURY

*J. BONJOUR*

*Professeur*

*Rapporteur*

*P. COLINET*

*Professeur*

*Rapporteur*

*P. DURU*

*Maître de Conférences*

*Co-directeur*

*S. GEOFFROY*

*Maître de Conférences*

*Examineur*

*P. LAVIEILLE*

*Maître de Conférences*

*Examineur*

*M. PRAT*

*Directeur de Recherche*

*Directeur*

*L. TADRIST*

*Professeur*

*Président*

---

**Ecole doctorale :** *MEGeP*

**Unité de recherche :** *Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse*

**Directeur de Thèse :** *Marc PRAT*

**Co-directeur de Thèse :** *Paul DURU*



# Remerciements

*Mes remerciements les plus sincères vont à mes deux “chefs”, Marc Prat et Paul Duru, qui ont constitué un duo d’encadrants de thèse qui ne m’a jamais déçu. Ils ont parfaitement rempli leur rôle d’initiateurs à la recherche scientifique en étant toujours très disponibles.*

*Je remercie également les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail de thèse et pour m’avoir donné le diplôme du Doctorat.*

*Durant ces trois années, mes travaux de recherches m’ont amené à travailler avec plusieurs chercheurs, ingénieurs, et techniciens. J’aimerais les remercier comme il se doit.*

*Comment ne pas remercier Sébastien Cazin qui m’a toujours dégoté toute les caméras, les objectifs (notamment le très demandé 200 mm), les panneaux de leds (un tout petit peu rayés après le passage chez GEMP!), les bagues allonges (...) que je voulais pour faire mes manip. Sébastien m’a également appris beaucoup de choses sur la mesure de température par thermographie IR, pour tout je le remercie.*

*Je voudrais remercier aussi Sandrine Geoffroy pour ses calculs sur la diffusion de la vapeur, Pascal Lavieille pour son code de Ray tracing et Richard Clergereaux pour les tentatives audacieuses de traitement de surface des capillaires.*

*A Vincent Laval et Julien Cividini, vont mes remerciements. Pendant leurs stages respectifs, ils ont fait preuve d’esprit critique et ont proposé des idées intéressantes, ce qui m’a permis de prendre du recul.*

*Mes remerciements vont aussi au projet ANR Intensifilm pour son financement ainsi qu’à ses membres qui ont suivi périodiquement l’avancée de mes travaux.*

*J’en oublie certainement, je transmet donc mes remerciements à toute les personnes qui m’ont aidé de près ou de loin dans mes travaux.*

*Passons maintenant à mon activité de monitorat. Moïse Marchal, Patrick Chassaing et Gerald Debenest ont généreusement accepté de me prendre comme encadrant sur leur TP et TD respectifs, je les en remercie. Je remercie tout les autres encadrants avec qui j’ai échangé : Stéphanie Véran, Romain Gers, Magalie Cochet, Marie Duval, Paul, Olivier Praud, Mathieu Roudet, et bien d’autres...*

*Sur un plan moins professionnel, je voudrais remercier chaleureusement mes “colocs” de bureau, à savoir : Mehdi Rebaï (Caribou!), Ian Billanou (qui n’arrive toujours pas à passer le rond point à plus de 80!) et Vincent Sarrot. L’ambiance dans le bureau m’a toujours convenu, quoique depuis le départ de Mehdi mon oreille virevolte un petit peu, mais rien de méchant... Je remercie aussi Typhaine pour m’avoir soutenu et encouragé pendant la dernière année. Je remercie naturellement tout les thésards du groupe GEMP avec lesquels j’ai passé de bons moments, lazergames, sorties VTT (dédicasse à Dom!), bowling, soirées, repas du midi, pauses ... Je salue également les filles du groupe OTE avec lesquelles il est toujours très agréables de se quereller un petit peu.*



# Résumé

Ce travail est axé sur l'étude de l'évaporation lente d'un liquide confiné dans un tube capillaire de section carrée, en lien avec l'étude du phénomène de séchage. Dans un tel capillaire, si le liquide est suffisamment mouillant, des films liquides se forment par capillarité le long des coins internes. L'évaporation du liquide en sommet de film engendre un pompage capillaire et l'espèce volatile est alors transportée, sous phase liquide, au plus près du sommet du capillaire. Ce mode de transport dépend de la compétition entre les effets capillaires et les effets visqueux et de gravité qui s'opposent tous deux au mouvement du liquide vers le sommet du capillaire. Ces films liquides sont étudiés en adoptant une approche expérimentale.

Le principe des expériences est de laisser un liquide volatil s'évaporer dans un tube capillaire carré. Plusieurs expériences d'évaporation sont réalisées en faisant varier la nature du liquide, la taille du capillaire et son orientation (horizontale et verticale). Une méthode de thermographie infra-rouge permet de mesurer le profil de température le long du capillaire. Le refroidissement induit par le changement de phase liquide-vapeur ainsi que sa position sont alors mesurables. A partir d'une méthode de visualisation par ombroscopie, plusieurs grandeurs sont mesurées : position du ménisque principal, taux d'évaporation et épaisseur relative des films.

En s'appuyant sur une analyse simple du transfert de masse, on montre alors que les cinétiques d'évaporation obtenues expérimentalement se divisent en trois principales phases caractéristiques, ressemblant fortement aux trois périodes de la cinétique classique de séchage des milieux poreux capillaires. L'analyse de l'hydrodynamique des films montre qu'il est indispensable de prendre en compte l'arrondi interne des coins des capillaires dans la modélisation de l'écoulement au sein des films. On montre notamment que le phénomène étudié est très sensible à ce paramètre, qui limite l'extension des films.

Ce travail expérimental a permis de développer une modélisation du transfert de masse dans la configuration étudiée, couplée à une modélisation de l'écoulement des films, et finalement de proposer un modèle de séchage d'un capillaire carré quantitativement satisfaisant.

**Mots clés :** capillarité, mouillabilité, tube capillaire, films liquides, séchage, évaporation, changement de phase liquide-vapeur, transfert de masse, micro-fluidique, thermographie infra-rouge, ombroscopie.

# Abstract

In connection with the study of the phenomenon of drying, this work focuses on the study of slow evaporation of a liquid confined in a capillary of square cross section. In such a capillary, if the liquid wetting contact angle is low enough, liquid films are trapped by capillary forces along the capillary inside corners. Evaporation of the liquid at the film top creates a capillary pumping. The volatile species is then transported in liquid phase to the top of the capillary. This efficient mode of transport depends on the competition between the effects of capillarity and the effects of viscosity and gravity both opposing to the liquid flow towards the top of the capillary. In this work, the liquid films are studied experimentally.

The principle of the experiments is to leave a volatile liquid evaporate in a square capillary tube. Several evaporation experiments are conducted, varying the liquid, the capillary tube size and its orientation (horizontal and vertical). An infrared thermography method allows to measure the temperature profile along the capillary. The cooling induced by the liquid-vapor phase change and its location is then measured. Owing to an ombroscopy visualization method, the location of the bulk meniscus, the evaporation rate and the relative thickness of the films can be measured.

The experimental results show that the evaporation kinetics is similar to the drying kinetics of capillary porous media. This finding allows to study evaporation in a square capillary by analogy with the study of drying of capillary porous media. Based on a simple analysis of mass transfer in the system, it is then shown that the evaporation kinetics obtained experimentally can be divided into three main characteristic phases.

The analysis of the hydrodynamic of the films shows that it is essential to take into account the roundness of the capillary tube inside corners in the modelling of the flow in the films. We show that the phenomenon studied is very sensitive to the degree of roundedness of the tube internal corners, which limits the extension of the films.

Modelling of the mass transfer coupled with modelling the film flow lead to a quantitatively satisfactory model of the drying of a square capillary tube.

**Key words :** capillarity, wetting, capillary tube, liquid films, drying, evaporation, liquid-vapor phase change, mass transfer, micro-fluidic, infrared thermography, ombroscopy.

# Table des matières

<b>Nomenclature</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Éléments bibliographiques</b>	<b>3</b>
1.1 Evaporation en capillaire circulaire . . . . .	3
1.2 Evaporation en capillaire carré . . . . .	7
1.2.1 Statique des films liquides . . . . .	7
1.2.2 Les films de liquide volatil . . . . .	9
1.3 Conclusion . . . . .	12
<b>2 Dispositif expérimental et techniques de mesure</b>	<b>15</b>
2.1 Matériel expérimental . . . . .	15
2.1.1 Les tubes capillaires . . . . .	15
2.1.2 Les liquides volatils . . . . .	17
2.1.3 La ligne liquide . . . . .	18
2.2 Conditionnement de l'évaporation . . . . .	19
2.2.1 Condition à la limite en sommet de capillaire . . . . .	19
2.2.2 Contrôle de la température ambiante . . . . .	24
2.3 Techniques optiques de visualisation et de mesure . . . . .	27
2.3.1 Mesure de la position du ménisque principal . . . . .	27
2.3.2 Calcul du taux d'évaporation . . . . .	27
2.3.3 Mesure de l'épaisseur des films liquides . . . . .	31
2.4 Thermographie infra-rouge . . . . .	39
2.4.1 Caméra infra-rouge et corps noir . . . . .	40
2.4.2 Préparation des capillaires . . . . .	41
2.4.3 Méthodologie de mesure . . . . .	41
2.5 Protocole expérimental . . . . .	48
2.6 Conclusion . . . . .	49
<b>3 Phénoménologie de l'évaporation en capillaire carré</b>	<b>51</b>
3.1 Effet des films liquides . . . . .	51
3.2 Caractérisation des films liquides par thermographie infra-rouge . . . . .	52
3.2.1 Détection de la position du changement de phase . . . . .	52

3.2.2	Evolution de la position du changement de phase . . . . .	53
3.2.3	Amplitude du refroidissement . . . . .	54
3.2.4	Analyse qualitative de l'évaporation en capillaire carré . . .	55
3.3	Hydrodynamique des films liquides : un premier modèle . . . . .	56
3.4	Conclusion . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Cinétique d'évaporation</b>	<b>61</b>
4.1	Identification des trois phases de séchage . . . . .	61
4.2	Simulation numérique des expériences d'évaporation . . . . .	63
4.3	Phase à taux de séchage constant : CRP . . . . .	66
4.3.1	Amincissement des films liquides . . . . .	66
4.3.2	Variation du taux d'évaporation : écrantage par la diffusion en phase gazeuse . . . . .	67
4.3.3	Sur la valeur de $E^*$ pendant la CRP . . . . .	68
4.4	Transition CRP-FRP . . . . .	72
4.5	Phase à taux de séchage décroissant : FRP . . . . .	74
4.5.1	Justification de la décroissance rapide de $E^*$ pendant la FRP	74
4.5.2	Comparaison avec la mesure de la position du sommet des films par thermographie infrarouge . . . . .	75
4.6	Phase de séchage à front reculant : RFP . . . . .	76
4.7	Le cas capillaro-visqueux . . . . .	79
4.8	Conclusion . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Extension maximale des films liquides</b>	<b>91</b>
5.1	Extension limitée des films de liquide non volatil . . . . .	91
5.2	Extension limitée des films de liquide volatil . . . . .	94
5.2.1	Modélisation et technique numérique . . . . .	95
5.2.2	Résultats numériques . . . . .	98
5.2.3	Modèle simplifié . . . . .	101
5.3	Comparaison avec les résultats expérimentaux . . . . .	103
5.3.1	Longueur des films au décrochage . . . . .	103
5.3.2	Amincissement des films pendant la CRP . . . . .	108
5.3.3	Longueur des films après décrochage . . . . .	109
5.4	Influence du refroidissement . . . . .	110
5.4.1	Variation de la pression partielle d'équilibre . . . . .	111
5.4.2	Effet Marangoni . . . . .	113
5.5	Conclusion . . . . .	116
	<b>Conclusion</b>	<b>119</b>
	<b>A Reproductibilité des expériences</b>	<b>127</b>
	<b>B Evaporation quasi-stationnaire</b>	<b>131</b>



<b>C</b>	<b>Simulation numérique du transport par diffusion de la vapeur</b>	<b>133</b>
C.1	Mise en équations . . . . .	133
C.2	Positionnement de l'interface liquide-vapeur . . . . .	134
C.3	Méthode numérique . . . . .	134
<b>D</b>	<b>Résistance hydraulique</b>	<b>137</b>
D.1	Formule analytique pour $\beta$ selon Zhou <i>et al.</i> . . . . .	137
D.2	Formule analytique pour $\beta$ selon Chen <i>et al.</i> . . . . .	137
D.3	Valeurs de $\beta$ selon Ransohoff <i>et al.</i> . . . . .	138



# Nomenclature

$A$	Section de passage des films liquides ( $\text{m}^2$ )
$A_c$	Section de passage des films liquides incluant le coin solide ( $\text{m}^2$ )
$A_g$	Section de passage de la phase gazeuse ( $\text{m}^2$ )
$a_{th}$	Diffusivité thermique du verre ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$Bo$	Nombre de Bond
$Ca$	Nombre capillaire
$c$	Concentration massique de la vapeur ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$D$	Coefficient de diffusion moléculaire vapeur-air ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$d$	Diamètre interne du capillaire (m)
$DL^0$	Emittance effective du corps noir (DL)
$DL_m$	Flux reçu par le détecteur de la caméra (DL)
$E$	Taux d'évaporation ( $\text{kg}/\text{s}$ )
$e$	Epaisseur de film (m)
$e_p$	Epaisseur de la paroi du capillaire (m)
$E_{ref}$	Taux d'évaporation de référence ( $\text{kg}/\text{s}$ )
$g$	Accélération gravitationnelle ( $\text{m}/\text{s}^2$ )
$h$	Paramètre de calage
$K$	Courbure de l'interface liquide-vapeur ( $\text{m}^{-1}$ )
$L$	Longueur des films (m)
$l$	Largeur de la zone d'extinction (pixel)
$L_c$	Longueur des films au décrochage (m)
$L_t$	Longueur du capillaire (m)
$M_v$	Masse molaire de l'espèce volatile ( $\text{kg}/\text{mol}$ )
$N$	Nombre de coins
$n$	Indice de réfraction
$n_a$	Flux molaire d'air ( $\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ )

$n_v$	Flux molaire de vapeur (mol/m <sup>2</sup> /s)
$p$	Pression (Pa)
$q_{liq}$	Débit de liquide (kg/s)
$q_{ref}$	Taux d'évaporation de référence (kg/s), $q_{ref} = 2\chi E_{ref}$
$q_{tot}$	Taux d'évaporation (kg/s), $q_{tot} = E$
$q_{vap}$	Débit de vapeur (kg/s)
$R$	Constante des gaz parfaits (J/K/mol)
$R$	Rayon de courbure de l'interface liquide-vapeur dans la région du film développé (m)
$R_0$	Rayon de la plus grande sphère dans le capillaire (m)
$r_0$	Arrondi interne des coins (m)
$r'_0$	Arrondi interne des sous-coins (m)
$S$	Résolution (pixel/m)
$S_t$	Section de passage du capillaire (m <sup>2</sup> )
$T$	Température (K)
$t$	temps (s)
$V$	Vitesse de relaxation caractéristique de l'interface liquide-vapeur (m/s)
$V$	Volume (m <sup>3</sup> )
$V_l$	Volume molaire du liquide (m <sup>3</sup> )
$w$	Fraction massique de la vapeur
$x$	Fraction molaire de la vapeur
$x_a$	Fraction molaire de l'air
$z$	Position le long du capillaire (m)

### Symboles grecs

$\alpha$	Demi-angle d'ouverture du coin (°)
$\alpha_d$	Coefficient de dilatation isobare (K <sup>-1</sup> )
$\beta$	Résistance hydraulique
$\gamma$	Tension de surface (N/m)
$\epsilon^{-1}$	Longueur des films liquides adimensionnée
$\epsilon_b$	Emissivité du corps noir du laboratoire
$\epsilon_p$	Emissivité de la peinture
$\zeta$	Longueur caractéristique du transfert externe (m)
$\theta$	Angle de contact (°)

$\theta_c$	Angle de contact critique ( $^\circ$ )
$\lambda$	Coefficient de proportionnalité entre $A_c$ et $R^2$
$\mu$	Viscosité dynamique (Pa.s)
$\xi$	Densité molaire du mélange gazeux (mol/m <sup>3</sup> )
$\rho$	Densité (kg/m <sup>3</sup> )
$\tau_c$	Temps caractéristique de conduction de la chaleur à travers la paroi de la seringue (s)
$\tau_c^t$	Temps caractéristique de conduction de la chaleur à travers la paroi du capillaire (s)
$\tau_{air}$	Temps caractéristique de variation de la température d'air (s)
$\Phi_m$	Flux reçu par le détecteur de la caméra (W/m <sup>2</sup> )
$\phi$	Emittance du corps noir (W/m <sup>2</sup> )
$\phi_{uw}$	Flux parasite (W/m <sup>2</sup> )
$\varphi$	Angle de visualisation du capillaire ( $^\circ$ )
$\chi$	Courbure sans dimension du ménisque principal

**Exposants**

\* Grandeur adimensionnée

**Indices**

0, <i>mp</i>	Relatif au ménisque principal
<i>a</i> , <i>air</i>	Relatif à l'ambient
<i>dry</i>	Relatif au coin sec
<i>e</i> , <i>sat</i>	Relatif à l'équilibre liquide-vapeur
<i>f</i>	Relatif au sommet des films
<i>h</i>	Relatif à l'équilibre hydrostatique
<i>l</i>	Relatif au liquide
<i>m</i>	Relatif à la position de mesure
<i>min</i>	Relatif au refroidissement



# Introduction

Cette étude s'inscrit dans le contexte général de l'étude du phénomène de séchage. L'utilisation du séchage, en tant que procédé, est largement répandue. Par exemple, dans l'industrie du bois, l'eau doit être éliminée de la matière première avant que celle-ci ne soit altérée par des micro-organismes. Dans l'industrie de la micro électronique, les wafers de silicium sont traités par différents solvants qu'il faut ensuite éliminer par séchage. Dans l'industrie papetière, le papier est obtenu par séchage de la pâte à papier sur des rouleaux rotatifs chauffés. Ces opérations sont coûteuses en énergie, elles consomment en France 47,9 TWh/an, soit 9% de la consommation énergétique de l'industrie<sup>1</sup>. Leur optimisation, à partir d'une compréhension précise du phénomène, est donc un enjeu écologique de premier ordre.

En pratique, on désire souvent sécher des matériaux poreux complexes dont les tailles de pores appartiennent à un large intervalle de taille, de quelques nanomètres à quelques millimètres. Une telle distribution de tailles de pores met en jeu plusieurs phénomènes physiques dont le couplage est très difficile à caractériser. Historiquement, au laboratoire, le séchage de milieux poreux *capillaires*, c'est-à-dire dont la taille moyenne des pores est supérieure au micromètre, est étudié. La phénoménologie du séchage, pour ce type de milieux, est bien connue et est usuellement décrite en trois phases caractéristiques, Van Brakel (1980). Cette phénoménologie a été obtenue par l'expérience mais également par des études numériques utilisant des simulations sur réseaux de pores via un algorithme de percolation d'invasion, Prat (2002). Cependant, les temps de séchage prédits numériquement sont beaucoup plus longs que ceux obtenus expérimentalement. En réalité, la répartition de la phase liquide dans le poreux est beaucoup plus complexe que celle modélisée dans les simulations sur réseaux de pores où seule la taille des liens est prise en compte. En effet, le liquide peut être "piégé" par capillarité le long des singularités géométriques (par exemple dans les coins), créant ainsi des films liquides qui peuvent transporter, sous phase liquide, l'espèce volatile au plus près de la surface du poreux. On appelle ce mécanisme pompage capillaire. Les films liquides contribuent ainsi à augmenter le transfert de masse et doivent être pris en compte pour pouvoir prédire les temps de séchage. Quelques travaux prenant en compte cet effet des films ont été réalisés, toujours dans le cadre de

---

<sup>1</sup>Source : ADEME, Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

simulations sur réseaux de pores, en utilisant un modèle simple de l'écoulement dans les films, Yiotis *et al.* (2004) et Prat (2007). Cette modélisation "améliorée" permet de calculer des temps de séchage plus courts mais n'est pas pour autant autosuffisante, Prat (2007).

Ce travail de thèse a pour objectif d'étudier l'effet des films liquides afin de proposer des améliorations de son implémentation dans les modèles de séchage. Il a été choisi d'étudier cet effet à l'échelle d'un canal unique présentant des singularités géométriques de type coins pour que des films puissent exister : un tube capillaire de section carrée. En continuité avec les précédents travaux, Camassel (2003), le travail présenté est essentiellement de nature expérimentale.

Les travaux existants portant sur les films liquides en capillaire carré et utiles à cette étude seront tout d'abord synthétisés dans un premier chapitre. Dans le deuxième chapitre, l'approche expérimentale sera détaillée. Les moyens expérimentaux ainsi que les conditions sous lesquelles les expériences sont réalisées seront détaillés. Les méthodes de visualisation et de mesure spécifiques, développées au cours de cette thèse, seront explicitées. Dans le Chapitre 3, la phénoménologie de l'évaporation en capillaire carré qui a pu être caractérisée grâce aux moyens expérimentaux sera décrite. Au Chapitre 4, cette phénoménologie sera analysée plus en détail, nous verrons que la cinétique d'évaporation en capillaire carré ressemble fortement à la cinétique d'évaporation des milieux poreux capillaires, ce qui permettra d'étudier le séchage en capillaire carré par analogie avec l'étude du séchage des milieux poreux capillaires. La cinétique d'évaporation pourra alors être divisée en trois principales phases qui seront caractérisées par une analyse simple du transfert de masse. Finalement, au Chapitre 5, l'hydrodynamique des films sera modélisée. On montrera que l'arrondi interne des coins des capillaires carrés, ce petit "défaut" dû au procédé de fabrication, joue un rôle très important sur l'extension maximale des films liquides et du coup sur la cinétique d'évaporation.



# Chapitre 1

## Éléments bibliographiques

Pendant l'évaporation d'un liquide dans un capillaire carré, l'espèce volatile est transportée sous phase liquide, dans les films, et sous phase vapeur, dans la phase gaz. Les travaux relatifs à ces modes de transport sont présentés dans ce chapitre. Tout d'abord, le problème de l'évaporation en capillaire de section circulaire, également connu sous le nom du *problème du tube de Stefan*, pour lequel il existe une solution analytique, sera détaillé. Ensuite, certains travaux propres à l'étude de l'évaporation en présence de films liquides seront analysés.

### 1.1 Évaporation en capillaire circulaire

Commençons par analyser la situation simple de l'évaporation dans un tube capillaire de section circulaire. Considérons qu'une des extrémités du capillaire circulaire est close et qu'un liquide volatil occupe partiellement le volume intérieur du capillaire, comme illustré sur la Figure 1.1. Ce système est placé dans une atmosphère d'air maintenue sèche (i.e. dépourvue de vapeur), si bien que le liquide peut s'évaporer. La vapeur est transportée par diffusion depuis l'interface liquide-vapeur jusque dans l'atmosphère. Dans cette situation d'évaporation "lente", où le changement de phase liquide-vapeur est contrôlé par le transfert de masse dans la phase gaz, le refroidissement associé au changement de phase est très faible. Le système est donc considéré comme étant isotherme. A cause de l'évaporation, la quantité de liquide diminue au cours du temps. Il est possible de prédire la diminution du niveau du liquide en utilisant la loi proposée par Stefan (1871). Ici, cette loi est redémontrée en s'inspirant de Bird *et al.* (2002).

Supposons que l'évaporation est suffisamment lente pour pouvoir considérer que le système est dans un état quasi-stationnaire. L'équation générale de transport par diffusion de la vapeur dans la phase gaz, dans le capillaire, s'exprime donc sous la forme :

$$\vec{n}_v = x(\vec{n}_v + \vec{n}_a) - \xi D \overrightarrow{\text{grad}}(x), \quad (1.1)$$

où  $n_v$  est le flux molaire de vapeur,  $n_a$  le flux molaire d'air,  $x$  la fraction molaire

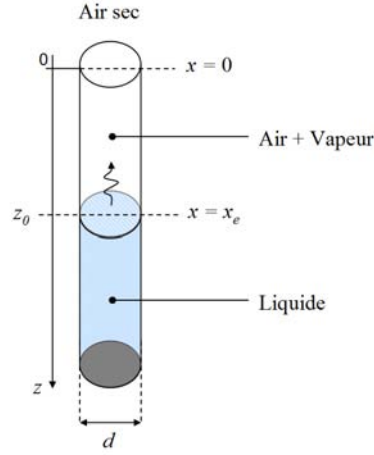


FIG. 1.1 – Schéma de l'évaporation en capillaire circulaire.

de la vapeur dans la phase gaz,  $\xi$  la densité molaire du mélange et  $D$  le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. Dans le membre de droite de l'équation 1.1, le premier terme correspond au transport de nature convective de la vapeur, le second correspond au transport de nature diffusive de la vapeur. On choisit de s'intéresser à une situation où  $z_0 \gg d$ , donc étant donné le rapport d'aspect de la colonne gazeuse, seules les composantes selon  $0z$  des termes de l'équation 1.1 sont à prendre en compte. Ceci est faux à proximité de l'interface liquide-vapeur qui, selon la mouillabilité du liquide sur la paroi du capillaire, peut être plus ou moins courbée formant ainsi un ménisque et où la diffusion est donc axisymétrique. La hauteur du ménisque étant forcément inférieure à  $d$ , la hauteur de cette zone est négligeable devant  $z_0$ . Sous forme unidimensionnelle, l'équation 1.1 se réécrit :

$$n_v = x(n_v + n_a) - \xi D \frac{dx}{dz}. \quad (1.2)$$

En supposant que l'air ne se dissout pas dans le liquide et comme le système est dans un état quasi-stationnaire, l'air peut être considéré comme *stagnant*, si bien que  $n_a = 0$  et l'équation 1.2 conduit à :

$$n_v = -\frac{\xi D}{1-x} \frac{dx}{dz}. \quad (1.3)$$

Dans cette dernière équation seule la fraction molaire de la vapeur  $x$  dépend de  $z$ . En effet, le flux molaire de vapeur  $n_v$  ne dépend pas de  $z$  car le système est dans un état quasi-stationnaire. La densité molaire du mélange  $\xi$  est elle aussi constante le long de l'axe  $0z$  car elle ne dépend que de la pression atmosphérique  $p_a$  et de la température ambiante  $T_a$ , selon la loi des gaz parfaits :  $\xi = \frac{p_a}{RT_a}$  (où  $R$  est la constante des gaz parfaits). En phase gazeuse, le coefficient de diffusion  $D$  est indépendant de la composition locale du mélange et il ne dépend donc pas de  $z$ . L'équation 1.3 peut donc facilement s'intégrer de  $x(0) = 0$  à  $x(z_0) = x_e$ , où

$x_e$  est la fraction molaire d'équilibre de la vapeur. En  $z = 0$ , la condition limite  $x(0) = 0$  est bien sûr idéalisée pour ne pas trop compliquer l'analyse. En réalité, en sortie du capillaire, la vapeur est transportée par diffusion dans l'air stagnant environnant le capillaire, ce qui engendre une résistance diffusive qu'il faudrait en toute rigueur prendre en compte<sup>1</sup>. Après intégration de l'équation 1.3, on obtient une nouvelle expression du flux molaire de vapeur :

$$n_v = -\frac{\xi D}{z_0} \ln \left( \frac{1}{1 - x_e} \right). \quad (1.4)$$

L'équation 1.4 permet de prédire le taux d'évaporation massique  $E = M_v d^2 n_v$  ( $M_v$  étant la masse molaire de l'espèce volatile) quand l'interface liquide-vapeur est à une distance  $z_0$  du sommet du capillaire. Ce taux d'évaporation peut également être connu en mesurant la hauteur de liquide perdue au cours du temps,  $E = -\rho_l d^2 \frac{dz_0}{dt}$ , où  $\rho_l$  est la masse volumique du liquide. En combinant ces deux dernières formules du taux d'évaporation, puis en intégrant par rapport au temps, on obtient, pour l'évolution de  $z_0$ , l'expression :

$$z_0 = \sqrt{\frac{2M_v p_a D}{\rho_l R T_a} \ln \left( \frac{1}{1 - x_e} \right) (t - t') + z'_0}, \quad (1.5)$$

où  $z'_0$  est la position initiale de l'interface liquide-vapeur à l'instant initial  $t'$ . L'équation 1.5 est connue sous le nom de loi de Stefan (1871). On notera qu'elle est indépendante de la taille du capillaire.

Il faut garder à l'esprit que, comme il existe un gradient de fraction molaire de vapeur  $x$  le long de  $z$ , il existe également un gradient de fraction molaire d'air  $x_a$ , de signe opposé, le long de  $z$  ( $x + x_a = 1$ ). L'air est donc transporté vers l'interface liquide-vapeur, et comme il ne peut pas pénétrer dans le liquide, il doit forcément ressortir du capillaire. C'est grâce à ce mouvement convectif, induit par diffusion, que l'air est transporté jusqu'au sommet du capillaire pour garantir l'équilibre  $n_a = 0$ , Incropera *et al.* (2007). En toute rigueur, l'air ne peut donc pas être considéré comme *stagnant*, en tout point de la colonne gazeuse, car une circulation d'air existe dans le capillaire. Cette circulation peut modifier le champ de fraction molaire en vapeur, rendant ainsi l'hypothèse de champ de fraction molaire unidimensionnel invalide, ce qui peut mettre en échec la solution de Stefan. Dans le cas d'un mélange gazeux dilué, i.e.  $x_e \ll 1$ , l'effet convectif est négligeable : le premier terme du membre de droite de l'équation 1.1 est négligeable devant le second. La théorie de Stefan est donc valable dans cette limite. La question reste entière quand le mélange n'est pas dilué. Intuitivement, on comprend bien que l'intensité de la circulation d'air augmente quand  $x_e$  se rapproche de l'unité. Plusieurs travaux ont alors eu pour objectif d'estimer l'impact de cette circulation d'air sur la prédiction du taux d'évaporation et des corrections à apporter à la loi de Stefan.

---

<sup>1</sup>Comme on le verra plus loin, cette résistance devient rapidement négligeable devant la résistance la résistance interne liée au transport diffusif au sein du tube.

Heinzelmann *et al.* (1965) ont analysé expérimentalement et théoriquement ce problème. En utilisant le modèle de dispersion de Taylor, qui suppose un profil de vitesse moyenne des espèces parabolique, ils ont conclu qu'il n'existe pas de gradient de concentration radial significatif dans un tube de Stefan. Meyer & Kostin (1974) ont résolu numériquement les équations couplées de la diffusion et de Navier-Stokes pour deux gaz ayant la même masse molaire. Leurs résultats montrent l'existence d'un profil de vitesse moyenne d'allure parabolique. Ils identifient le mouvement de l'air qui descend le long de la paroi et remonte au centre du capillaire. Benkhalifa *et al.* (1995) ont résolu le même système d'équations que Meyer & Kostin pour un mélange gazeux d'eau et d'air. Pour une colonne de gaz de rapport d'aspect  $z_0/d = 7,5$ , ils identifient le même mouvement d'air et trouvent un écart significatif entre leurs résultats et la solution de Stefan pour des fractions massiques d'équilibre de vapeur supérieures à 0,1. Whitaker (1991) a une approche différente, en développant une analyse rigoureuse de l'équation de quantité de mouvement de chacune des deux espèces. Il trouve un critère de validité pour la solution de Stefan qui s'avère être toujours respecté, même pour des liquides très volatils. Plus récemment, Salcedo-Díaz *et al.* (2008) ont résolu numériquement l'équation de quantité de mouvement de Kerkhof & Geboers (2005) couplée à l'équation de conservation de la masse pour une évaporation d'eau dans de l'azote. L'équation de quantité de mouvement, utilisée par les auteurs, permet de prendre en compte, localement, l'interaction moléculaire entre les deux espèces. Ils ont réalisé des calculs pour des diamètres de capillaire allant de  $1\ \mu\text{m}$  à  $100\ \mu\text{m}$ , en prenant en compte une vitesse de glissement à la paroi, pour plusieurs fractions molaires d'équilibre et plusieurs rapports d'aspect de colonne gazeuse  $z_0/d$  allant de 1 à 30. Pour un capillaire de  $100\ \mu\text{m}$  de diamètre, l'accord entre la solution de Stefan et leurs résultats est bon pour tous les rapports d'aspect et toutes les fractions molaires d'équilibre, même quand  $x_e \approx 1$ . Par contre, pour un capillaire beaucoup plus fin, de  $1\ \mu\text{m}$  de diamètre, la solution de Stefan prédit un taux d'évaporation plus élevé que leurs résultats. L'écart entre la solution de Stefan et leurs résultats augmente quand la longueur de la colonne gazeuse diminue et quand la fraction molaire d'équilibre augmente. L'écart à la solution de Stefan est expliqué par les effets visqueux, non pris en compte dans la solution de Stefan, qui deviennent non négligeables pour des tailles de capillaire très réduites, pour des volatilités élevées et pour des faibles longueurs de colonne gazeuse. Il est à noter que bien que les auteurs trouvent un écart à la loi de Stefan dans le cas du capillaire mince, ils n'observent pas pour autant de gradient de fraction molaire radial significatif dans ce cas. Finalement, les travaux de cette dernière référence portent à croire que la loi de Stefan est valable pour des capillaires dont le diamètre n'est pas trop faible. En pratique, la loi de Stefan permet de mesurer des coefficients de diffusion dont les valeurs sont très proches de celles mesurées par d'autres techniques, Abraham & Bean (1989).

Maintenant que les travaux sur l'évaporation en capillaire circulaire ont été présentés, nous allons nous intéresser aux travaux sur l'évaporation en capillaire

de section carrée.

## 1.2 Evaporation en capillaire carré

Nous allons voir que le mécanisme d'évaporation en capillaire carré est radicalement différent de celui en capillaire circulaire à cause de la présence de films liquides. Avant de considérer la situation où le liquide est volatil, nous allons nous pencher sur les travaux traitant de l'état statique des films liquides.

### 1.2.1 Statique des films liquides

Les films liquides sont généralement rencontrés dans des matériaux à géométrie confinée présentant des singularités géométriques de type coins. Pour un coin donné, dont le demi angle d'ouverture est  $\alpha$ , un film liquide ne peut exister que si l'angle de contact  $\theta$  satisfait la condition :  $\theta < \frac{\pi}{2} - \alpha$ , voir Figure 1.2. Quand  $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2} - \alpha$ , dans le plan perpendiculaire à l'axe du capillaire, l'interface liquide-vapeur n'est pas courbée. Le saut de pression capillaire engendrée n'est pas suffisamment important, en effet il est dans ce cas uniquement dû à la courbure dans le plan parallèle à l'axe du capillaire qui n'est pas suffisante pour permettre au liquide d'imbiber le coin sur une longueur suffisante pour former un "vrai" film liquide. Si un capillaire carré est partiellement rempli d'un liquide, suffisamment

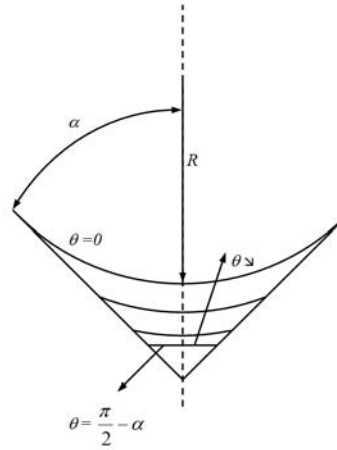


FIG. 1.2 – Schéma illustrant le critère d'existence d'un film liquide.

moissant ( $\theta < \frac{\pi}{4}$ ), des films liquides se forment dans les coins, Concus & Finn (1974), voir Figure 1.3. En situation statique, en l'absence de gravité et si la taille du capillaire  $d$  est de l'ordre de, ou inférieur, à la longueur capillaire, le ménisque principal (voir Figure 1.3) est caractérisé par une courbure  $K$  constante le long de l'interface liquide-vapeur. Cette courbure peut être connue à partir du saut de

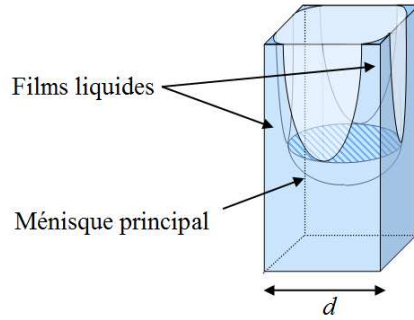


FIG. 1.3 – Schéma des films liquides dans un capillaire carré

pression capillaire à travers l'interface liquide-vapeur qui s'exprime selon la loi de Laplace :

$$p_a - p_l = \gamma K, \quad (1.6)$$

où  $p_l$  est la pression du liquide et  $\gamma$  la tension de surface. Mason & Morrow (1984) ont obtenu une relation analytique exacte donnant le saut de pression capillaire en fonction de l'angle de contact dans un capillaire de section polygonale :

$$p_a - p_l = \frac{\gamma \chi}{R_0}, \quad (1.7)$$

où  $R_0$  est le rayon de plus grande sphère contenue dans le capillaire (avec un capillaire carré d'arrête interne  $d$ ,  $R_0 = d/2$ ) et  $\chi$  est la courbure sans dimension qui s'exprime en fonction de l'angle de contact :

$$\chi = \cos \theta + \sqrt{\frac{\theta_c - \theta + \sin \theta \cos \theta}{\tan \theta_c}}, \quad (1.8)$$

où  $\theta_c = \frac{\pi}{N}$ ,  $N$  étant le nombre de coins du capillaire. Pour un liquide parfaitement mouillant :  $2\chi \approx 3,77$ . En combinant les équations 1.6 et 1.7, on obtient, pour la courbure du ménisque principal, l'expression :

$$K = \frac{2\chi}{d}. \quad (1.9)$$

Dans cette situation statique, où seules les forces capillaires agissent, la courbure de l'interface liquide-vapeur est constante. Par conséquent, le rayon de courbure des films liquides, dans le plan perpendiculaire à l'axe du capillaire,  $R$  est donné par :

$$R = K^{-1} = \frac{d}{2\chi}, \quad (1.10)$$

loin du ménisque principal. Comme il est illustré sur la Figure 1.3, au-dessus du ménisque principal, on peut considérer que la courbure des films est caractérisée

par un seul rayon de courbure (celui contenu dans le plan orthogonal à l'axe du capillaire) à partir d'une distance d'environ  $1d$  du fond du ménisque principal. Pour les situations à venir, où  $R$  sera susceptible de varier le long des films, la valeur  $\frac{d}{2\chi}$  sera considérée comme borne supérieure du rayon de courbure  $R$  et sera notée  $R_{mp}$ .

Wong *et al.* (1992) ont calculé la forme statique, en l'absence de gravité, du ménisque principal en résolvant l'équation de Young-Laplace généralisée, i.e. en considérant que des films adsorbés existent sur la paroi solide. Ils considèrent donc que la phase gaz n'est jamais en contact avec la paroi solide, ce qui leur évite de connaître à l'avance la position de la ligne triple macroscopique. Ils ont également mesuré la forme du ménisque principal par technique optique. L'accord entre la forme mesurée et la forme calculée du ménisque principal est très bon. La courbure des ménisques ainsi calculée est également en excellent accord avec celle prédite par Mason & Morrow (1984).

### 1.2.2 Les films de liquide volatil

Plaçons nous maintenant dans la situation où le liquide confiné dans un capillaire carré est volatil. Cette situation a été étudiée au laboratoire dans le cadre d'une thèse en partie consacrée à ce sujet, Camassel (2003), et dont deux articles sont issus : Camassel *et al.* (2005) et Prat (2007).

Camassel (2003) a étudié théoriquement et expérimentalement l'évaporation en capillaire carré. En supposant que le système est dans un état quasi-stationnaire, il a résolu numériquement l'équation de transport de la vapeur dans la phase gaz, sous l'hypothèse d'un mélange gazeux dilué, pour différentes longueurs et épaisseurs de films d'un liquide parfaitement mouillant, dont les sommets sont "connectés" au sommet du capillaire<sup>2</sup>. La condition limite en sortie,  $x = 0$ , est imposée au sommet d'une couche diffusive externe, à une distance  $\zeta$  du sommet du tube. Le calcul a également été réalisé en faisant varier  $\zeta$ , l'épaisseur de la couche diffusive externe. Des informations supplémentaires sur ces calculs sont disponibles dans Camassel *et al.* (2005). Les résultats obtenus montrent que la phase gaz, dans le capillaire, reste toujours saturée en vapeur le long des films, sauf à proximité du sommet des films sur une longueur de l'ordre de la taille du capillaire  $d$ . Cela montre que seul le sommet des films est actif pour l'évaporation et qu'une grande partie de l'interface liquide-vapeur ne contribue en rien à l'évaporation. Ce résultat permet de mettre en évidence l'effet des films qui "amènent" le liquide à évaporer en sommet de capillaire. En utilisant les résultats de ce calcul sur le transport de la vapeur et la modélisation de Ransohoff & Radke

---

<sup>2</sup>Dans ces calculs, l'épaisseur des films est fixée constante le long du capillaire. La courbure longitudinale de l'interface liquide-vapeur (dans la direction parallèle à l'axe du capillaire) n'est prise en compte qu'au niveau du ménisque principal. La géométrie des sommets des films est donc très idéalisée.



(1988) de l'écoulement dans les films liquides<sup>3</sup>, différents régimes d'évaporation sont distingués, en fonction de la compétition entre les effets capillaires, visqueux et gravitaires. Si la capillarité domine, le taux d'évaporation demeure constant. Si les effets gravitaires et/ou visqueux conduisent à un amincissement significatif des films et si  $\zeta \gg d$ , une cinétique d'évaporation identique au cas où la capillarité domine est attendue. Dans le cas contraire, si  $\zeta \ll d$ , l'évaporation ralentit et l'évolution de la position du ménisque principal suit une loi faiblement non linéaire.

Des expériences d'évaporation en capillaire carré ont été réalisées. Elles ont été sujettes à des problèmes de reproductibilité ce qui limita la comparaison avec la théorie à un niveau qualitatif. Cependant, il a pu être constaté, comme attendu, que l'évaporation dans un capillaire carré est significativement plus rapide que dans un capillaire circulaire. Pour le cas "capillaire" (le tube est maintenu horizontal dans les expériences), un taux d'évaporation constant est effectivement observé. Par contre, quand la gravité est présente, une cinétique d'évaporation différente est observée en accord qualitatif avec la théorie développée.

En considérant que le liquide ne s'évapore qu'au sommet des films, comme le montre les résultats de Camassel (2003), Prat (2007) développe un modèle analytique de l'évaporation en capillaire carré où seuls les effets capillaire et visqueux sont pris en compte. Il distingue deux périodes. Pendant la première période, les films sont connectés au sommet du capillaire et le modèle prédit un taux d'évaporation constant. La seconde période débute dès que le rayon de courbure  $R$  en sommet de films a atteint une valeur nulle. Alors, le sommet des films commence à reculer dans le capillaire. Pendant cette seconde période, une évolution en  $\sqrt{t}$  est attendue pour l'évolution de la position du ménisque principal. Ce modèle est implémenté dans une simulation sur réseaux de pores utilisant un algorithme de percolation d'invasion pour simuler le séchage d'un milieu poreux. Parallèlement à cette simulation, des expériences de séchage sur deux milieux poreux modèles ont été réalisées en mesurant la saturation en liquide au cours du temps. Le premier milieu poreux modèle est un *micro-modèle* qui consiste en un assemblage bidimensionnel de 100x60 canaux droits. La taille des canaux est uniformément distribuée dans l'intervalle [0,2 mm-0,4 mm] et ils sont espacés de 1 mm. Un seul bord latéral du micro-modèle est laissé ouvert pour permettre l'évaporation de l'hexane qui est choisi comme liquide volatil. Le second milieu poreux modèle est un assemblage aléatoire bidimensionnel de billes en verre de 1 mm de diamètre. Le lit de bille est contenu entre deux plaques en verre. Comme pour le micro-modèle, trois des bords latéraux sont fermés en utilisant des plaques de plexiglas et une résine époxydique. Le milieu est ensuite saturé en eau. Pendant l'évaporation du liquide, les milieux poreux modèles sont positionnés horizontalement pour éliminer l'effet de la gravité. La simulation sur réseaux de pores, prenant en compte

---

<sup>3</sup>L'écoulement dans les films liquides est souvent modélisé par une loi de type Poiseuille. Les travaux de Ransohoff & Radke (1988) et d'autres auteurs sur le calcul de la résistance hydraulique des films seront détaillés plus loin.



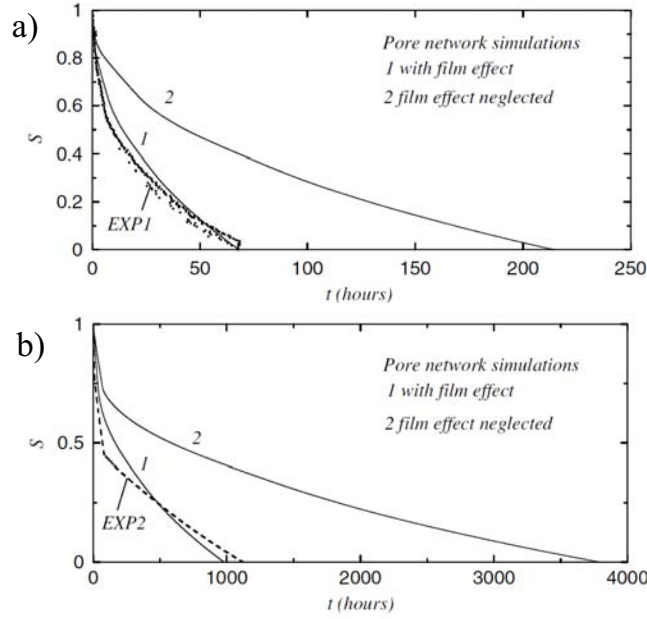


FIG. 1.4 – Evolution de la saturation en liquide,  $S$ , en fonction du temps. a) Micro-modèle, points : expérience, ligne pleine : simulation numérique. b) Lit de billes, pointillés : expérience, ligne pleine : simulation numérique. Adapté de Prat (2007).

l'effet des films liquides, est réalisée pour chacun des milieux poreux modèles. En prenant un angle de contact nul pour le calcul, la cinétique d'évaporation obtenue est plus rapide que celle obtenue expérimentalement, mais en refaisant le calcul en prenant un angle de contact proche de  $\theta_c$ , la cinétique d'évaporation obtenue est proche de celle obtenue expérimentalement. Cela est certainement dû à la mauvaise estimation de la résistance hydraulique dans le modèle de film car en réalité dans les milieux poreux modèles utilisés, il existe des rugosités et des constriction, non prises en compte dans la modélisation actuelle et qui peuvent freiner l'écoulement. Sur la Figure 1.4, la saturation en liquide en fonction du temps obtenue expérimentalement et numériquement (avec la correction sur l'angle de contact) est représentée pour les deux milieux poreux modèles. L'évolution de la saturation prédite par le modèle numérique, si l'effet des films n'est pas pris en compte, est également représentée sur cette figure. On voit bien que quand l'effet des films est pris en compte, la prédiction de la simulation numérique est plus proche de la réalité. Malheureusement, le modèle numérique n'est pas pour autant auto-suffisant car  $\theta$  a dû être ajusté.

Eijkel *et al.* (2005) ont étudié le même genre de situation mais dans des canaux de taille très réduite. Ils ont réussi à suivre une évaporation d'eau dans un canal en pyrex de  $70 \text{ nm} \times 16 \text{ }\mu\text{m}$  sur  $4 \text{ mm}$  de long, présentant deux coins très aigus ouverts de seulement  $7^\circ$ . Avec de tels coins, les films liquides accélèrent significativement l'évaporation. Dans ce canal de dimension très réduite, deux phénomènes

physiques vont influencer le mécanisme d'évaporation, nous les analysons dans ce qui suit.

La section du canal étant très aplatie, 70 nm x 16  $\mu\text{m}$ , le rayon de courbure de l'interface liquide-vapeur, le long des films liquides, est de l'ordre de 70 nm. L'interface est donc très courbée, si bien que l'effet Kelvin n'est pas négligeable. Quand une interface liquide-vapeur est très courbée, l'équilibre thermodynamique est modifié par rapport à une situation où l'interface est plane. La pression de la vapeur à l'interface liquide-vapeur se met à dépendre de la courbure selon la loi de Kelvin qui s'exprime pour un liquide parfaitement mouillant par :

$$\frac{RT}{V_l} \ln \left( \frac{p'}{p_{sat}} \right) = \frac{\gamma}{R}, \quad (1.11)$$

où  $V_l$  est le volume molaire du liquide,  $p'$  la pression de la vapeur à l'interface liquide-vapeur quand sa courbure vaut  $R^{-1}$  et  $p_{sat}$  la pression de saturation de la vapeur quand l'interface est plane. Typiquement, l'effet Kelvin devient non négligeable quand  $R < 100$  nm. Pour les situations présentées ci-dessus comme pour celles qui suivront dans ce document, l'effet Kelvin est donc négligeable. Par contre, Eijkel *et al.* (2005) sont obligés de prendre en compte cet effet. A cause de ces dimensions très réduites, ils sont également obligés de prendre en compte le transport du liquide par les films adsorbés qui mouillent toute la surface solide non occupée par les films liquides et dont l'épaisseur est de l'ordre de 10 nm. Les auteurs estiment le débit de liquide transporté par les films adsorbés en modélisant l'écoulement avec une loi de Poiseuille. Pour des canaux de dimensions typiques de celles rencontrées dans notre étude, le transport par les films adsorbés est négligeable devant le transport par les films liquides et même devant le transport par diffusion à cause du frottement visqueux important dû à leur faible épaisseur, Camassel (2003).

Le transport par les films liquides est modélisé de la même manière que ci-dessus. Le transport par diffusion de la vapeur dans la phase gaz est pris en compte en supposant le mélange gazeux dilué.

Les auteurs ont réalisé plusieurs expériences pour plusieurs humidités relatives de l'air. Pour chaque expérience, ils observent que le taux d'évaporation est constant et surtout qu'il ne semble pas dépendre de l'humidité relative de l'air, même quand elle vaut 93%! Leur analyse théorique fournit la même tendance et est en accord quantitatif "satisfaisant" avec leurs mesures (l'écart entre la prédiction de leur modèle et leurs mesures peut être de 33%). Ils expliquent que l'invariance du taux d'évaporation avec l'humidité relative est due à l'effet Kelvin.

### 1.3 Conclusion

Si l'évaporation dans un capillaire circulaire de diamètre supérieur à quelques dizaines de microns peut être prédite par une loi très simple, l'évaporation dans

un capillaire présentant des coins n'est pas encore totalement prédictible. En s'appuyant sur les travaux de Camassel (2003), ce travail de thèse a pour objectif une meilleure caractérisation de l'évaporation en capillaire carré, en réalisant des expériences reproductibles soutenues par une analyse théorique de l'effet des films liquides sur l'évaporation. Pour simplifier l'analyse du phénomène, la taille des capillaires considérés sera suffisamment grande pour que l'effet Kelvin, le transport par les films adsorbés et le frottement visqueux dans la phase gaz soient négligeables. Les deux modes de transport de l'espèce volatile seront donc la diffusion en phase gazeuse et le transport par l'écoulement des films liquides.



# Chapitre 2

## Dispositif expérimental et techniques de mesure

Dans ce chapitre, les moyens expérimentaux et les techniques de mesure utilisés pour réaliser les expériences d'évaporation en capillaire carré sont détaillés. Nous commencerons par présenter les capillaires et les liquides employés. Ensuite, les conditions sous lesquelles les expériences d'évaporation sont réalisées seront décrites. Finalement, les techniques permettant de mesurer la position du ménisque principal, le taux d'évaporation, l'épaisseur des films et la température du capillaire seront présentées, avant d'indiquer le protocole expérimental suivi.

### 2.1 Matériel expérimental

#### 2.1.1 Les tubes capillaires

Il existe une grande variété de formes de capillaires disponibles sur le marché (de sections circulaires, carrées, triangulaires...). Les tubes capillaires utilisés dans cette étude ont été achetés chez Vitrocom et Hilgenberg<sup>1</sup>. Ils sont en borosilicate, un verre de qualité supérieure présentant une très bonne qualité optique, ce qui facilite les mesures optiques détaillées dans les sections suivantes. Les dimensions de ces capillaires, arrête interne  $d$ , épaisseur de paroi  $e_p$  et longueur de tube  $L_t$  sont schématisées sur la Figure 2.1. Les dimensions des différents capillaires carrés achetés chez Vitrocom sont données dans le tableau 2.1. Un capillaire de section circulaire (1 mm de diamètre), acheté chez Vitrocom, a également été utilisé et ses dimensions sont fournies dans la dernière colonne du tableau 2.1. Les dimensions de celui acheté chez Hilgenberg sont fournies dans le tableau 2.2.

Les coins internes et externes de ces capillaires ne sont pas parfaits : ils exhibent un certain degré d'arrondi dû certainement au procédé de fabrication,

---

<sup>1</sup>Pour se rendre compte de la diversité des tubes capillaires disponibles sur le marché, cf. [www.vitrocom.com](http://www.vitrocom.com) et [www.hilgenberg-gmbh.com](http://www.hilgenberg-gmbh.com)

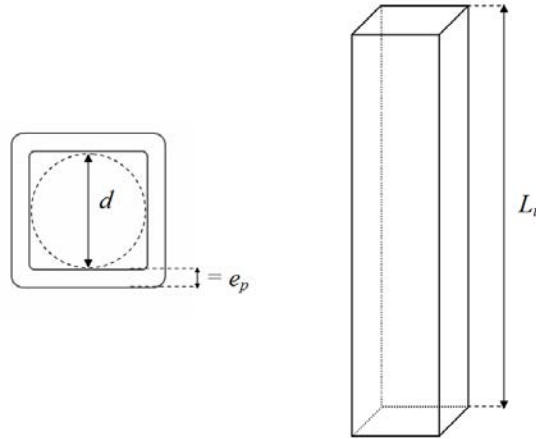


FIG. 2.1 – Schéma des tubes capillaires carrés utilisés,  $d$  est le diamètre interne (arrête interne),  $e_p$  est l'épaisseur de paroi et  $L_t$  est la longueur du tube.

$d$ (mm)	1	0,4	0,1	1 (circulaire)
Longueur $L_t$ (mm)	100	100	100	100
Epaisseur $e_p$ ( $\mu\text{m}$ )	200	200	50	200
Arrondi interne $r_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$105 \pm 2,5$	$32 \pm 1,5$	$\approx 7,7$	1000

TAB. 2.1 – Dimensions des capillaires Vitrocom.

voir Figure 2.2. On remarque que l'arrondi interne des capillaires achetés chez Vitrocom est beaucoup plus "arrondi" que l'arrondi du tube acheté chez Hilgenberg : il peut être raisonnablement ajusté par un quart de cercle, voir Figure 2.2. L'arrondi interne des capillaires Vitrocom sera qualifié de "parfait" et celui du capillaire Hilgenberg sera qualifié de "non parfait". Pour les capillaires Vitrocom, il est possible de mesurer le rayon de l'arrondi interne,  $r_0$ , à partir des images telle que celle de la Figure 2.2a, en ajustant l'arrondi interne par un cercle. Pour les capillaires Hilgenberg, l'arrondi interne étant non parfait, on choisit de définir un rayon d'arrondi interne parfait équivalent et un rayon d'arrondi interne de "sous-coins",  $r'_0$ , voir Figure 2.3. Les mesures de ces arrondis internes sont fournies dans les tableaux 2.1 et 2.2. La valeur indiquée est une moyenne sur un

$d$ (mm)	0,954
Longueur $L_t$ (mm)	100
Epaisseur $e_p$ ( $\mu\text{m}$ )	108
Arrondi interne équivalent $r_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$45,3 \pm 5,4$
Arrondi interne des sous-coins $r'_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$10,7 \pm 0,9$

TAB. 2.2 – Dimensions du capillaire carré Hilgenberg.

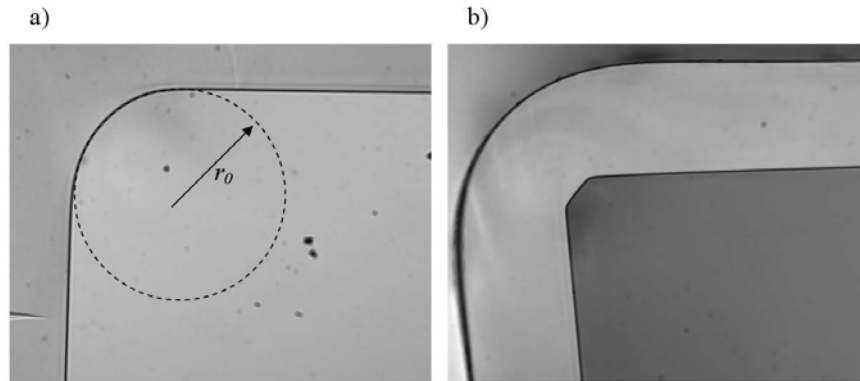


FIG. 2.2 – Visualisation de l'arrondi interne par microscope optique avec un grossissement  $\times 20$ . a)  $d=1$  mm Vitrocom. On note que le coin peut être ajusté par un quart de cercle, de rayon  $r_0$ . b)  $d=0.954$  mm Hilgenberg.

	Heptane	2-Propanol	Hexane
Masse volumique $\rho_l$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,679	0,781	0,661
Tension de surface $\gamma$ ( $\text{mN m}^{-1}$ )	19,66	20,93	17,89
Viscosité dynamique $\mu_l$ ( $\text{mPa.s}$ )	0,387	2,04	0,300
Fraction massique d'équilibre de la vapeur $w_e$	0,170	0,107	0,406
Coefficient de diffusion vapeur-air $D$ ( $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$ )	7,20	9,78	8,11
Indice de réfraction $n_l$	1,38	1,38	1,37

TAB. 2.3 – Propriétés des liquides volatils à température ambiante ( $23,5^\circ\text{C}$ ).

ensemble de mesures effectuées sur différents coins, différentes sections de tube et différents tubes (on n'observe pas de différences notables d'un tube à l'autre, et, pour un même tube, d'une section à l'autre). L'incertitude sur cette mesure est prise comme étant la déviation standard de toutes les mesures effectuées. L'impact de l'arrondi interne et de sa nature, parfaite ou non, sur le phénomène étudié sera détaillé au Chapitre 5.

### 2.1.2 Les liquides volatils

Les liquides utilisés sont l'hexane, l'heptane et le 2-propanol. Leurs propriétés physiques sont données dans le tableau 2.3. Ces liquides présentent l'avantage d'être disponible à un fort taux de pureté (au moins 99 % pour les liquides utilisés ici). Ils sont également très mouillants sur le verre utilisé. On peut raisonnablement considérer que l'angle de contact,  $\theta$ , est approximativement égal à 0. Ces liquides présentent également des volatilités différentes, voir tableau 2.3, ce qui permet de faire varier le taux d'évaporation. En outre, étant plus volatils que l'eau, les expériences d'évaporation sont ainsi plus courtes.

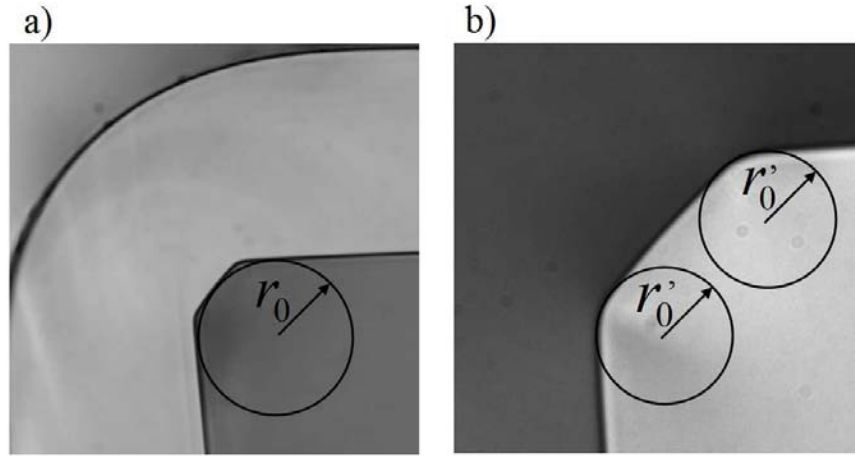


FIG. 2.3 – a) Définition de l'arrondi interne parfait équivalent,  $r_0$ , pour les capillaires carrés Hilgenberg. Image obtenue sous microscope, avec un grossissement  $\times 20$ , d'une section d'un capillaire  $d = 0.954$  mm. b) Définition de l'arrondi interne des sous-coins,  $r'_0$ , pour le capillaire carré Hilgenberg. Image obtenue sous microscope, avec un grossissement  $\times 50$ , de la même section qu'en a).

### 2.1.3 La ligne liquide

Le liquide volatil est contenu dans une seringue en verre de 1 ml (Hamilton Gastight), avec un piston en téflon et un embout aiguille inox scellé dans le corps de la seringue. L'aiguille est placée dans le capillaire. L'étanchéité et le maintien du tube sont assurés grâce à une résine époxydique, voir Figure 2.4, qui est chimiquement compatible avec les liquides utilisés. Ce dispositif permet d'avoir un unique raccord entre le tube et l'aiguille inox, ce qui limite fortement le nombre de fuites potentielles. La seringue est positionnée sur un pousse-seringue qui peut délivrer des débits faibles et permet donc un remplissage précis du capillaire, en évitant tout débordement du liquide. Le protocole complet de l'expérience est fourni dans le §2.5.



FIG. 2.4 – La ligne liquide utilisée.



## 2.2 Conditionnement de l'évaporation

### 2.2.1 Condition à la limite en sommet de capillaire

L'évaporation du liquide confiné dans le capillaire est contrôlée par le transport de la vapeur dans l'air. La condition à la limite en sommet de tube, sa connaissance et son contrôle jouent donc un rôle très important dans notre étude. Plusieurs solutions ont été envisagées au cours de cette thèse.

#### Premières pistes

Habituellement, dans les travaux sur l'étude du séchage, un jet d'air sec est utilisé pour imposer cette condition limite. Dans notre cas, cette solution n'est pas adaptée. En réalisant des visualisations par ensemencement d'un jet d'air par de la fumée, nous avons pu visualiser une cellule de recirculation qui se met en place dans le capillaire. Le transport de la vapeur dans le capillaire est donc affecté par cet effet convectif, qu'il aurait fallu décrire avec précision pour pouvoir en avoir une description correcte en terme de coefficient d'échange. Par ailleurs, dans une telle configuration, les films connectés en sommet de tube ne sont pas tous exposés de la même manière au jet, ce qui complique encore la description. Pour parer à ces problèmes, nous avons pensé à imposer une couche diffusive d'air stagnant en sommet de capillaire. Techniquement, une première manière d'imposer cette condition limite a été de fixer une pièce en plexiglas, en sommet de capillaire, voir Figure 2.5. L'extrémité supérieure de cette pièce est percée et

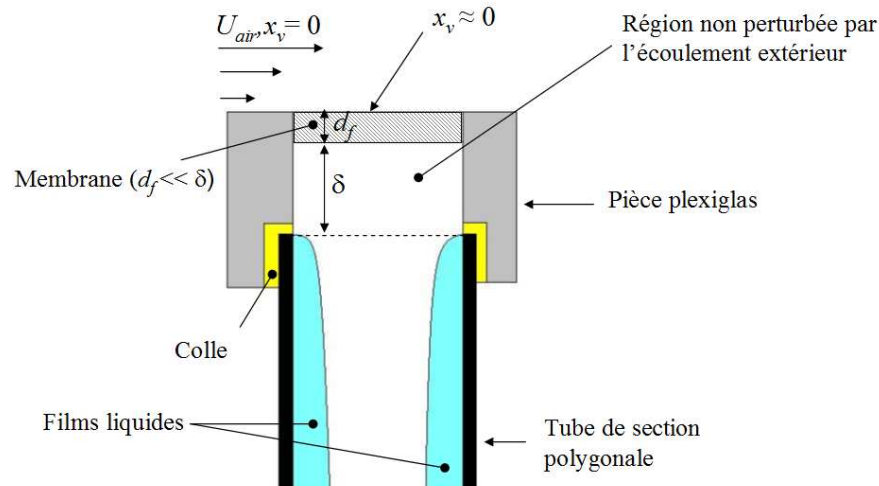


FIG. 2.5 – Schéma de la pièce en plexiglas utilisée pour imposer la condition limite en sommet de capillaire.

recouverte d'une fine membrane poreuse (membrane de microfiltration de type

Nucleopore par exemple). On peut imposer alors un jet d'air sans crainte de générer une recirculation à l'intérieur de l'ensemble tube/pièce plexiglas. Par ailleurs, on peut dimensionner la hauteur de la pièce en Plexiglas de manière à ce que la résistance diffusive imposée et connue soit dominante par rapport à la composante convective, au niveau de la membrane poreuse. Cependant, cette solution est très délicate à réaliser techniquement, ce par la taille des pièces à usiner. De plus, comme cette pièce doit être collée au tube, la visualisation du sommet des films liquides, en sommet de tube, s'en trouve compromise, ainsi que les mesures par thermographie IR à ce niveau. Cette solution n'a donc pas été retenue.

Si d'aventure nous pouvions traiter l'extrémité *interne* de nos tubes (sur un millimètre par exemple) de manière à ce que les coins liquides ne remontent pas jusqu'en haut du tube, cela constituerait un moyen très élégant d'imposer une couche diffusive en sommet de tube en s'affranchissant des difficultés mentionnées ci-dessus. Une fine membrane poreuse pourrait ensuite être collée en sommet de tube et un jet d'air imposé sur sa face supérieure. Autre avantage : en sommet de tube, on peut se demander comment se comporte exactement le fluide : va-t'il légèrement s'étaler sur les "rebords" supérieurs du tube ? Avec le traitement de surface que nous venons de mentionner, il n'y a plus lieu de se poser ce genre de question, le liquide reste à coup sûr confiné dans le tube.

Pour atteindre cette situation idéale, il "suffit" que les coins internes du tube soient rendus non mouillants pour le fluide utilisé. Plus précisément, il suffit que l'angle de contact soit supérieur à  $45^\circ$  (voir Introduction). Il existe de nombreux type de traitements qui permettent de rendre une surface de verre hydrophobe. Comme nous ne travaillons pas avec de l'eau, il faut que le traitement permette d'augmenter significativement l'angle de contact pour les fluides utilisés. Comme certains traitement de surface, rendant une surface hydrophobe, sont aussi connus pour augmenter les angles de contact pour ces autres fluides, nous nous sommes lancés dans une campagne d'essai, détaillée ci-dessous.

### Traitement de surface par polymérisation plasma

Le premier traitement de surface testé consiste en un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (procédé *PACVD* : *Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition* ou encore polymérisation plasma). Ce type de procédé permet de déposer des films minces à partir d'une phase gazeuse contenant un monomère. Dans le plasma, les monomères sont "cassés" et les radicaux libres formés peuvent se déposer et se recombinaient sur toute surface placée dans le réacteur à plasma. Dans notre cas, le monomère est l'héxaméthylidisiloxane,  $\text{O} - (\text{Si} - (\text{CH}_3)_3)_2$ , aussi appelé HMDSO.

Ces tests ont été réalisés grâce à l'aide de Richard Clergereaux, chercheur CNRS au laboratoire Laplace de l'Université Paul Sabatier et dont l'équipe utilise ce type de procédé en routine pour traiter des surfaces planes, ce qui les rend

notamment hydrophobes (l'hydrophobicité est provoquée par le dépôt de groupes  $-\text{CH}_3$ ). L'angle de contact de l'eau sur une surface traitée par plasma HMDSO peut atteindre 90 degrés.

Lorsqu'un tube capillaire ouvert à une extrémité est positionné dans la chambre à plasma, une des inconnues est de savoir sur quelle profondeur celui-ci va être traité. Les mesures effectuées par le Laplace pour contrôler la nature et l'épaisseur du film déposé sont impossibles à réaliser *à l'intérieur* d'un tube. Nous avons donc non seulement traité quelques tubes mais aussi une rainure carrée, usinée en Plexiglass de 1 mm de côté, et fermée sur son 4ième côté par une plaque de verre scotchée sur le morceau de Plexiglass. On construit ainsi un tube capillaire démontable : une fois le traitement plasma effectué, on peut retirer la plaque de verre et effectuer des mesures sur le film déposé ! Nous avons tout d'abord réalisé des mesures d'épaisseur du film, à l'aide d'un profilomètre Alpha-Step IQ de la marque Tencor. L'épaisseur du film déposé dépend de la profondeur (i.e. de la distance à l'extrémité ouverte du "tube") : elle varie de 400 nm en entrée de tube puis décroît exponentiellement pour atteindre une épaisseur quasi nulle à 1,5 mm de l'entrée. Dans un second temps, la composition du dépôt peut être analysée par une technique de spectroscopie dans l'infrarouge (FTIR). Les résultats montrent que la composition chimique du film varie en fonction de la profondeur, ce qui traduit sans doute des différences dans la mobilité des différents radicaux présents dans le plasma, lorsqu'ils pénètrent dans le tube.

Ces résultats sont très préliminaires. Toutefois, on peut affirmer que le dépôt obtenu n'est pas homogène chimiquement sur toute la profondeur traitée, ce qui pourrait entraîner des variations de mouillabilité le long de la partie du tube traitée (dont l'extension n'est pas contrôlée *a priori*). Nous avons effectué quelques tests avec des tubes traités en utilisant de l'eau. En visualisant l'imbibition d'un tube par de l'eau, il est clair que l'état de la surface interne en sommet de tube est modifié : le ménisque s'aplatit nettement quand il arrive en sommet de tube. Des inhomogénéités dans l'état de surface sont clairement discernables avec, par exemple, la présence de films liquides dans certains coins du tube seulement. Les liquides utilisés dans cette étude, quant à eux, se comportent comme dans un tube propre !

Comme le degré d'hydrophobicité est relativement modeste (les liquides volatils utilisés dans cette étude mouillent de toute manière parfaitement des surfaces planes traitées par plasma HMDSO) et que la mise en œuvre du procédé est relativement lourde, nous n'avons pas poursuivi cette piste plus avant.

### Traitement de surface par silanisation

Les traitements chimiques permettant de rendre hydrophobe une surface de verre (ou de silicium) consistent généralement en un greffage d'une couche de molécules hydrophobes sur la surface considérée. Quand le traitement est réalisé suivant les règles de l'art, une couche unique, dense, de molécules est déposée et

on parle alors de *self assembled monolayer*. On peut ainsi greffer différents types de molécules mais les plus courantes sont l'octadécyltrichlorosilane (OTS), de formule  $\text{Cl}_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_{17} - \text{CF}_3$ , et l'heptadécafluoro 1,1,2,2-tétrahydrodécyltrichlorosilane (FOTS), de formule  $\text{Cl}_3\text{Si} - (\text{CH}_2)_2 - (\text{CF}_2)_2 - \text{CF}_3$ . Le traitement par FOTS donne des surfaces légèrement plus hydrophobes qu'avec OTS, l'angle de contact d'une gouttelette d'eau atteignant 115-120 degrés (contre 90-100 degrés avec OTS). Par ailleurs, une surface de verre traitée avec FOTS est nettement moins mouillante pour les alcanes que nous utilisons qu'une surface propre (qu'un alcane mouille parfaitement). L'angle de contact de l'hexane sur du verre/FOTS, mesuré avec un appareil de mesure d'angle de contact, vaut près de 40°. On se souvient que si l'angle de contact dépasse 45°, les coins liquides ne se développent pas dans un tube de section carrée! On se rapproche donc de ce cas avec de l'hexane sur du verre/FOTS.

Dans notre cas, la difficulté est qu'il faut traiter l'intérieur d'un tube capillaire, sur une longueur contrôlée. Difficulté qui, comme nous allons le voir, complique les protocoles usuels et n'a pas été surmontée (du moins, par encore!).

Classiquement, on trouve dans la littérature 2 types de protocoles : en phase gazeuse ou en phase liquide. Dans les deux cas, la surface à traiter doit tout d'abord être nettoyée. Les éventuels contaminants à la surface du verre peuvent être éliminés par immersion dans un mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ , 70%/30% v/v (dit mélange "piranha") ou dans de l'acide sulfochromique. Un passage dans un four à plasma de faible puissance dédié au nettoyage de surface peut aussi être réalisé pour parfaire le nettoyage et "activer" la surface.

Protocole en phase gazeuse (adapté de Dong *et al.* (2006)) : il s'agit ici de laisser la surface à traiter sous une "atmosphère" de FOTS gazeux. Pour cela, on place la surface et quelques gouttes de FOTS dans un dessiccateur. Lorsque le vide est fait (à température ambiante), le FOTS s'évapore. Certaines molécules se re-déposent sur la surface qui devient hydrophobe. Ce protocole est extrêmement simple mais donne néanmoins de bons résultats. Cependant, les angles de contact obtenus sont légèrement moins importants que lorsque qu'un protocole en phase liquide est réalisé. De plus, comme pour le traitement par PACVD, il est impossible de contrôler la profondeur sur laquelle le tube va être traité.

Protocole en phase liquide (adapté de Fryer *et al.* (2001)) : la surface à traiter, soigneusement séchée par un flux de diazote, est plongée durant huit heures dans un solvant anhydre (du toluène dans notre cas), dans lequel on a dilué du FOTS (1 microlitre de FOTS pour 15 millilitres de toluène). La surface est ensuite soigneusement rincée avec du solvant pur puis avec de l'éthanol, avant d'être séchée.

A l'instar du protocole en phase gazeuse, le fait de travailler avec des tubes pose de nombreuses difficultés. On pourrait penser qu'il suffit d'immerger dans la solution FOTS/toluène la partie du tube que l'on souhaite rendre hydrophobe (par exemple, l'extrémité du tube, sur 1 ou 2 millimètres). Mais alors, comme le solvant mouille parfaitement le verre, des coins liquides vont se former dans le

tube et remonter le long des coins internes si bien que l'on ne contrôle pas du tout l'extension de la zone traitée.

Pour pallier cette difficulté, on peut imaginer la stratégie suivante : traiter avec FOTS le tube sur toute sa longueur puis venir détruire localement le dépôt formé, en bout de tube. Une attaque chimique peut venir casser les longues chaînes carbonées ou fluorées des molécules greffées sur la surface : il suffirait alors d'immerger la partie du tube à rendre hydrophile à nouveau (tout le tube sauf une extrémité) dans un bain chimique suffisamment agressif et surtout non mouillant sur verre/FOTS. Le problème est que le dépôt est relativement robuste et qu'il faut par conséquent utiliser des produits chimiques très corrosifs. Une attaque par acide fluorhydrique dilué (acide HF) permet de détruire le film, quand celui-ci est sur une plaque plane (NB : l'acide HF attaque le verre et le dissout si celui-ci reste immergé trop longtemps, il faut donc minuter soigneusement la durée du bain !). Cependant, à notre grande surprise, l'acide HF, même fortement dilué dans de l'eau est mouillant sur FOTS ! Impossible dès lors de contrôler comme espéré la zone du tube que l'on souhaiterait rendre hydrophile à nouveau.

Une seconde stratégie a été imaginée : protéger l'intérieur du tube pour éviter qu'il ne soit mouillé lorsque celui-ci est plongé dans le solvant. La première idée qui vient à l'esprit est qu'il suffit de remplir le tube sur toute sa longueur (sauf l'extrémité à traiter) avec un matériau résistant au toluène, qui tienne en place et que l'on puisse retirer facilement après traitement !

Nous avons fait des essais avec un alliage appelé métal de Wood (bismuth 50%, plomb 26,7%, étain 13,3% tin et cadmium 10%, les pourcentages étant exprimés en masse). Ce métal fond à 70°C environ. Le protocole imaginé est le suivant : un bain de métal de Wood sous forme liquide (car chauffé) est préparé. Un tube capillaire dont une extrémité est connectée à une seringue est plongé dans le bain de métal en fusion. Seul le bout libre du tube est plongé dans le métal. Le métal aspiré se solidifie extrêmement rapidement et avec un peu de pratique, on peut obtenir un tube rempli de métal solide, sauf sur les 2-3 millimètres supérieurs. Le métal de Wood étant non mouillant sur du verre, l'extrémité du "bouchon" métallique est nette. On peut alors traiter l'extrémité non protégée du capillaire avec la solution FOTS/toluène. Après ce traitement, le métal est liquéfié à nouveau en plongeant le tube dans de l'eau bouillante et est évacué du tube en soufflant dans celui-ci. Ce protocole est relativement délicat et requiert beaucoup de doigté. Un des principaux problèmes est que le métal de Wood se dilate en refroidissant, ce qui peut provoquer une destruction du tube capillaire (celle-ci est systématique quand on travaille avec les capillaires "fins"). Par ailleurs, le nettoyage final du tube (après vidange du métal de Wood) est assez délicat : il reste souvent de petits fragments de métaux collés sur les parois internes du tube dont il est très difficile de se débarrasser. C'est néanmoins avec ce type de tube que nous avons obtenu la visualisation de la Figure 2.6 avec de l'eau, qui représente notre plus belle réussite (malheureusement unique et impossible à reproduire).

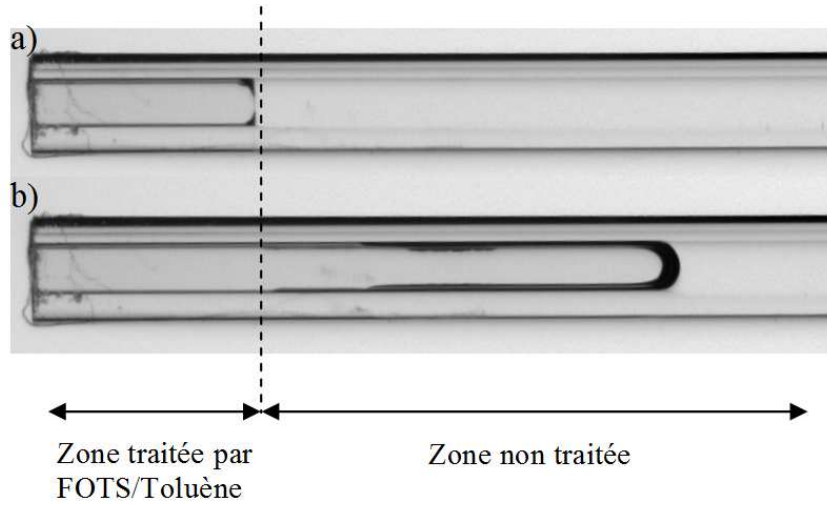


FIG. 2.6 – Visualisation d’un capillaire carré dont une partie de la surface interne a été traitée par FOTS/Toluène rempli d’eau. a) Le ménisque principal est positionné dans la zone traitée par FOTS/Toluène, il est très peu courbé et des films très courts sont visibles. b) Le ménisque principal est positionné dans la zone non traitée, des films liquides sont visibles jusqu’à la zone traitée.

## Conclusion

Comme on le voit, nous n’avons pas encore trouvé de solution miracle. Ces essais demandent beaucoup de temps, dans un cadre non prévu pour faire de la “bonne” chimie de surface et nécessitent l’emploi de produits chimiques dangereux. C’est pourquoi nous avons finalement travaillé dans le cadre de cette thèse avec des tubes non traités. La solution finalement retenue est la plus simple : le capillaire est placé dans une grande atmosphère d’air stagnant. Aucune couche diffusive n’est imposée en sommet de tube.

### 2.2.2 Contrôle de la température ambiante

Afin de pouvoir interpréter correctement les résultats des expériences d’évaporation, la température du système doit demeurer constante pendant les expériences qui peuvent durer plusieurs heures. Une éventuelle variation de température, même faible, peut modifier la cinétique d’évaporation observée. En effet, puisque les parois en verre rencontrées dans notre dispositif sont minces et bonnes conductrices de la chaleur (aussi bien celle du tube que celle de la seringue dont l’épaisseur est d’environ 3 mm), la température de la ligne liquide peut varier si la température de l’air varie. Comme le temps caractéristique de conduction de la chaleur à travers les parois en verre,  $\tau_c$ , est négligeable devant le temps caractéristique de variation de la température d’air,  $\tau_{air}$ , rencontré dans notre dispositif expérimental, la température du liquide peut être considérée comme

étant égale à celle de l'air à chaque instant, si on néglige le léger refroidissement dû à l'évaporation.

La température de l'air de la pièce est maintenue constante grâce à un système de climatisation automatisé dont le système de refoulement d'air est à fonctionnement intermittent. En mesurant la température de l'air en fonction du temps grâce à un thermocouple de type K placé à l'endroit où l'expérience est réalisée, on constate que le signal recueilli présente des fluctuations nettes caractérisées par une période d'environ 300 s, voir Figure 2.7. L'amplitude des variations de température n'excède pas 1 °C. La diffusivité thermique du verre,  $a_{th}$ , étant de l'ordre de  $10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ , le temps caractéristique de conduction de la chaleur à travers les parois en verre,  $\tau_c = e_p^2/a_{th}$ , est au maximum de l'ordre de 10 s.

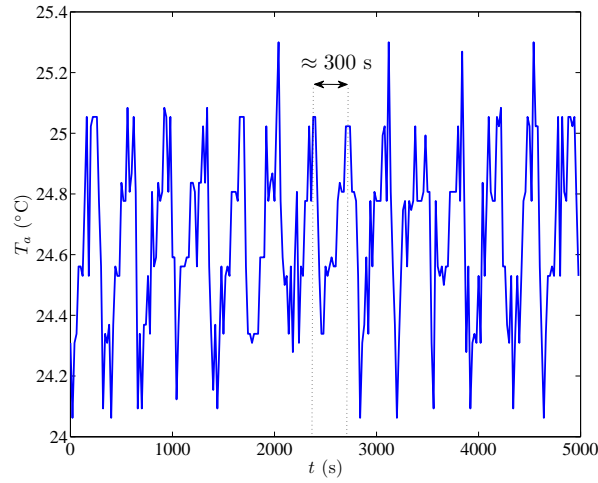


FIG. 2.7 – Fluctuations de la température ambiante.

La température de la ligne liquide peut ainsi varier de  $\pm 0.5$  °C pendant l'expérience. Cette variation peut provoquer une variation du taux d'évaporation car il dépend de la pression partielle d'équilibre de la vapeur, qui dépend de la température du liquide. De plus, et c'est ce qui a posé problème expérimentalement, la masse volumique étant fonction de la température, le liquide peut se contracter ou se dilater si sa température varie. Ces variations de volume de l'ensemble de la ligne liquide peuvent engendrer une variation non désirée de la position du ménisque principal. Pour des raisons pratiques, un volume d'environ 0,3 ml de liquide doit être conservé dans la seringue durant l'expérience. Le coefficient de dilatation,  $\alpha_d$ , des liquides utilisés étant de l'ordre de  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , la variation de volume  $\Delta V$  du volume de liquide de la seringue,  $V_0$ , pour une variation de température  $\Delta T$  de 0,5 °C, est de l'ordre de 0,15  $\mu\text{L}$  ( $\Delta V = \alpha_d V_0 \Delta T$ ). Cet excès, ou déficit, de volume liquide doit forcément être ajouté, ou retiré, dans le liquide

<sup>2</sup>La variation du volume de liquide contenu *dans le tube* n'est pas prise en compte dans cette analyse car elle engendre de très faibles variations de la position du ménisque principal



contenu dans le tube capillaire dont la section de passage,  $S_t \approx d^2$ , est très faible. La variation de position du ménisque principal correspondante,  $\Delta z_0 = \Delta V / S_t$ , est de l'ordre de 0,15 mm pour un tube de 1 mm, de l'ordre de 1 mm pour un tube de 0,4 mm et de l'ordre de 15 mm pour un tube de 100  $\mu\text{m}$ . L'effet de la dilatation / contraction est d'autant plus important que la taille du capillaire est petite, et doit être évité autant que possible pour pouvoir mesurer correctement la position du ménisque principal.

Pour limiter l'amplitude de ces variations thermiques, l'ensemble pousse-seringue / tube capillaire est placé dans une enceinte faite de panneaux de plexiglas. Cette précaution permet également d'éviter le brassage de l'air afin d'être dans des conditions d'air stagnant. Cependant, l'enceinte n'est pas complètement close, une ouverture doit être prévue pour effectuer la mesure par thermographie infra-rouge. En effet, les panneaux de plexiglas sont opaques au rayonnement infra-rouge, il faut donc une ouverture pour que la caméra infra-rouge puisse mesurer la température du capillaire. Une ouverture est également à prévoir lors de la mesure de l'épaisseur des films liquides car un fort grossissement est utilisé et l'objectif doit donc être placé près du capillaire. En utilisant l'enceinte plexiglas, les variations de la température de l'air ne sont plus mesurables. Cependant, ce dispositif ne s'est pas avéré être suffisamment efficace pour éviter les fluctuations de la position du ménisque principal avec la température quand un capillaire de 100  $\mu\text{m}$  est utilisé, voir Figure 2.8 a) et b), où l'on voit que l'amplitude des variations de  $z_0$  est non négligeable (de l'ordre de  $10d$ ).

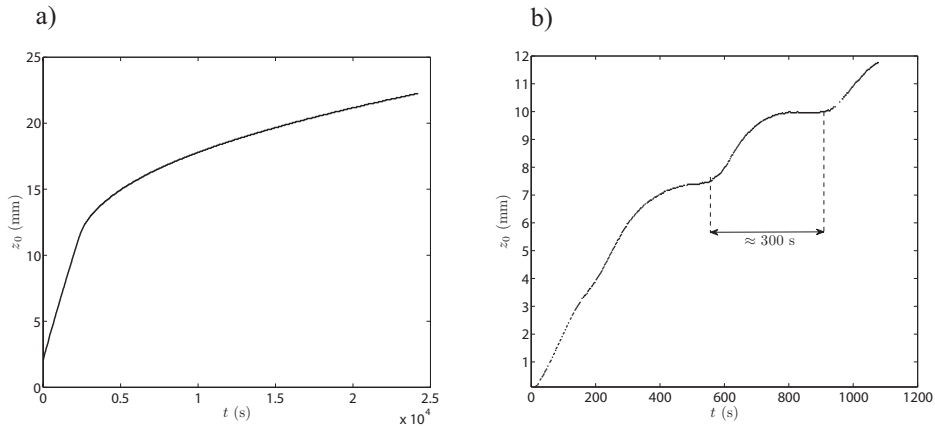


FIG. 2.8 – Position du ménisque principal,  $z_0$ , en fonction du temps, pour une évaporation d'heptane. a)  $d = 1$  mm, b)  $d = 100$   $\mu\text{m}$ . Les capillaires sont en position verticale. La technique de mesure de  $z_0$  est détaillée au §2.3.1.



## 2.3 Techniques optiques de visualisation et de mesure

### 2.3.1 Mesure de la position du ménisque principal

La distance séparant le sommet du tube et le ménisque principal, que l'on notera  $z_0$ , est mesurée en utilisant une configuration optique de type ombroscopie. Le tube capillaire est placé entre l'éclairage et la caméra. Pour l'éclairage, un panneau lumineux (Nanolight) fournissant un éclairage constant et homogène est utilisé. Ce panneau, de dimension  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , est constitué de diodes à sa périphérie dont la lumière est guidée de manière à produire un éclairage uniforme sur toute sa surface. La caméra CCD utilisée est une Sensicam PCO à capteur refroidi de 14 bits avec une définition de  $1024 \times 1280 \text{ pixels}^2$ . Elle est interfacée à un PC utilisant le logiciel Camware pour les réglages du temps d'exposition (typiquement 10 ms), de la région d'intérêt et pour l'acquisition des images numériques sous format natif bitmap non interpolé. Un objectif de 60 mm est habituellement utilisé pour cette mesure, procurant une résolution d'environ 15 pixels/mm.

Sur les images obtenues, voir Figure 2.9a, les zones air et liquide dans le tube apparaissent en clair, le ménisque principal apparaît en sombre car les rayons lumineux sont déviés par sa courbure. On peut ainsi facilement détecter le "fond" du ménisque en réalisant une binarisation des images enregistrées, voir Figure 2.9b. Sur la Figure 2.8a, un exemple type d'évolution de  $z_0$ , mesuré comme il vient d'être expliqué, en fonction du temps est représenté.

Pendant les expériences d'évaporation, deux autres types d'acquisition peuvent être réalisés : mesure de la température de la paroi du capillaire, par thermographie infra-rouge, voir §2.4 ou mesure de l'épaisseur de film voir §2.3.3. Dans les deux cas, la position du ménisque principal est aussi mesurée, ce qui nécessite un agencement particulier des caméras. Pour les acquisitions de type mesure de l'épaisseur de film, voir Figure 2.10, on mesure  $z_0$  en éclairant le tube par le reflet du panneau lumineux sur un miroir afin de n'utiliser qu'une source lumineuse. L'éclairage, venant directement du panneau lumineux, sert à la mesure de l'épaisseur des films liquides. Avec cette configuration, les images de l'ensemble du capillaire (pour la mesure de  $z_0$ ) sont similaires à celles obtenues avec la configuration d'ombroscopie classique.

Les différents systèmes d'acquisition et le panneau lumineux sont synchronisés par un générateur de basse fréquence, la fréquence d'acquisition varie de 1/30 Hz à 1/10 Hz, en fonction de la volatilité du liquide. Notons que dans ce mode d'utilisation, l'éclairage utilisé ne dégage pas de chaleur.

### 2.3.2 Calcul du taux d'évaporation

Le taux d'évaporation  $E$ , c'est à dire la masse de liquide évaporée par unité de temps, peut être calculé directement en fonction de l'évolution de la position du

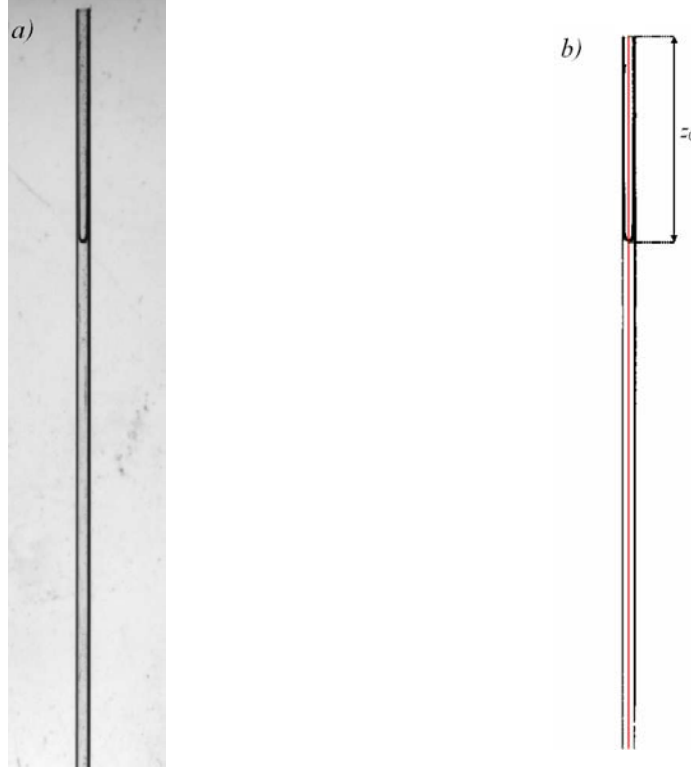


FIG. 2.9 – a) Exemple d’image brute d’un tube capillaire carré visualisé par ombroscopie pour la mesure de la position du ménisque principal. b) Image correspondante binarisée. La position du ménisque principal,  $z_0$ , est détectée le long de la ligne rouge.

ménisque principal  $z_0$ . En faisant l’hypothèse que le liquide ne s’évapore pas au niveau du ménisque principal, c’est à dire qu’il s’évapore le long des films liquides et loin du ménisque principal (à cause du confinement dû à la géométrie), et que la section de passage du liquide au ménisque principal demeure constante, voir Figure 2.11, un bilan masse du système permet d’écrire :

$$E = \rho_l(d^2 - A_c(z_0))\frac{dz_0}{dt}, \quad (2.1)$$

où  $A_c(z_0)$  est la section de passage des quatre films au niveau du ménisque principal (incluant les sections des arrondis des coins). Cette section peut s’exprimer en fonction du rayon de courbure de l’interface liquide-vapeur des films liquides au niveau du ménisque principal,  $R_{mp}$ , tel que :

$$A_c(z_0) = \lambda R_{mp}^2, \quad (2.2)$$

où  $\lambda$  est un facteur géométrique dépendant de l’angle de contact et de l’angle d’ouverture des coins. Pour un tube carré et un liquide parfaitement mouillant  $\lambda = 4 - \pi$ , Ransohoff & Radke (1988). Le rayon de courbure de l’interface liquide-vapeur des films liquides au niveau du ménisque principal est renseigné par Mason

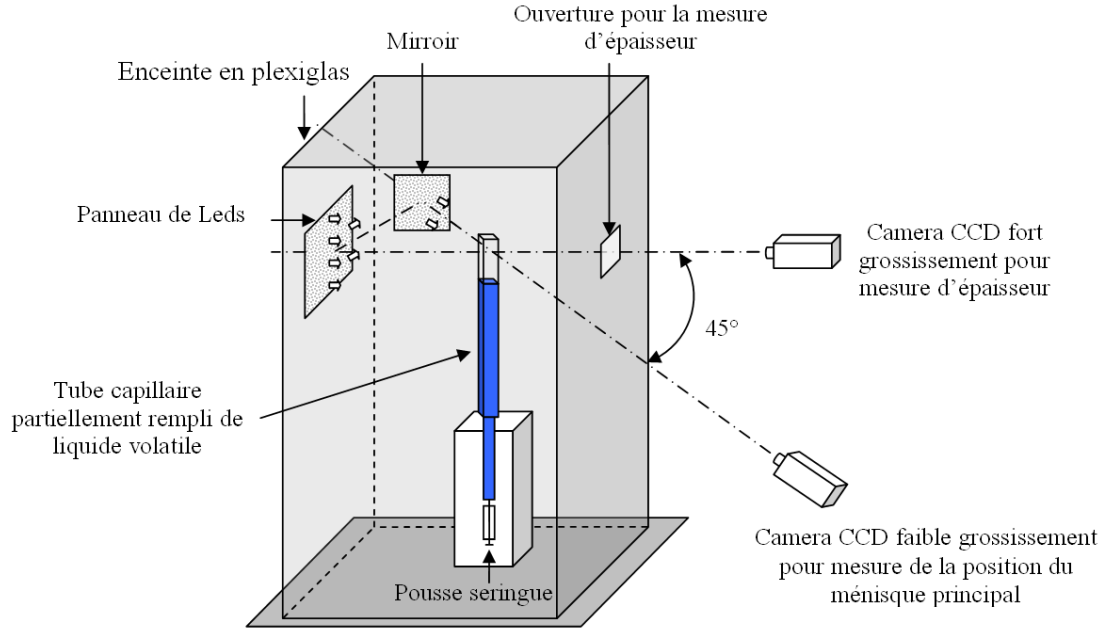


FIG. 2.10 – Schéma du dispositif expérimental lors de mesures simultanées de l'épaisseur des films liquides et de la position du ménisque principal.

& Morrow (1984),  $R_{mp} = d/(2\chi)$  avec  $2\chi \approx 3,77$  (voir Chapitre 1). Le taux d'évaporation sera adimensionné dans notre étude par un taux d'évaporation de référence,  $E_{ref}$ , tel que :

$$E_{ref} = c_e D d, \quad (2.3)$$

où  $c_e$  est la concentration massique d'équilibre de la vapeur et  $D$  le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. Le taux d'évaporation adimensionné sera alors noté  $E^*$ .

Le calcul de  $dz_0/dt$  à partir des mesures discrètes de  $z_0$  et  $t$  n'est pas immédiat à cause des légères fluctuations de  $z_0$  avec  $t$ , qui sont dues à la climatisation de la pièce. En effet, même si un maximum de précautions a été pris, la présence d'une ouverture dans un des panneaux plexiglas de l'enceinte engendre certainement un léger brassage de l'air ainsi qu'une légère variation de température. Ces fluctuations ne sont pas visibles sur le tracé  $z_0 = f(t)$ , voir Figure 2.8a, mais affectent fortement le calcul de  $dz_0/dt$ . On vérifie que la fréquence des fluctuations de  $z_0$  correspond à la fluctuation de fonctionnement de la climatisation (environ 1/300 Hz). Par chance, l'amplitude de ces variations est faible. Pour les capillaires dont la taille est supérieure à 0,4 mm, leur impact sur le phénomène d'évaporation étudié est donc négligeable, elles engendrent seulement des complications pour le calcul de  $dz_0/dt$  car la fréquence d'acquisition utilisée est grande par rapport à la durée totale des expériences. Deux méthodes permettant de s'affranchir de ces fluctuations sont décrites ci-dessous.

La première méthode consiste en l'utilisation d'un lissage de l'ensemble des

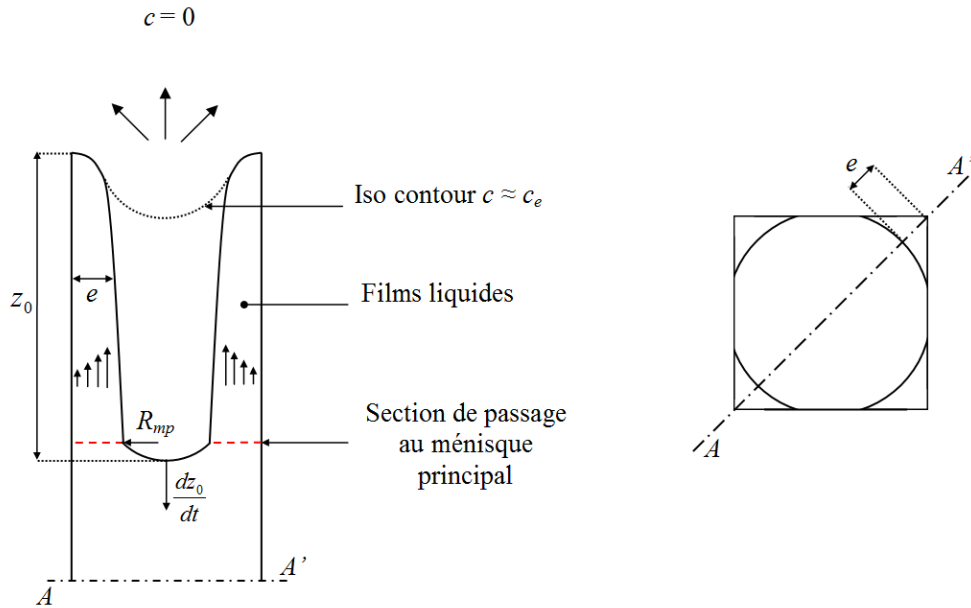


FIG. 2.11 – Schéma explicatif pour le calcul du taux d'évaporation. Les dimensions sont arbitraires.

données discrètes par un filtre de Savitzky Golay. Une fenêtre de  $2n$  points est utilisée avec un polynôme d'ordre 1. En fonction du nombre de points utilisés les fluctuations engendrées par la climatisation sont plus ou moins visibles sur le tracé de  $E^* = f(z_0)$ , voir Figure 2.12 où deux lissages, avec des valeurs de  $n$  différentes, sont représentés. Ce type de tracé,  $E^* = f(z_0)$ , sera très utile par la suite pour caractériser la cinétique d'évaporation. La courbe obtenue par cette procédure de lissage est sensible au nombre de points utilisés. En effet, si le nombre de points est trop important le changement brutal de pente dans la zone  $z_0/d \approx 11$  est "lissé". Au contraire si le nombre de points est plus faible le changement de pente est mieux décrit mais les fluctuations de la climatisation apparaissent. Il est difficile de trouver un nombre de points optimal.

La seconde méthode permet d'éliminer ces fluctuations tout en conservant le changement brutal de pente dans la zone  $z_0/d \approx 11$ . Elle consiste en l'utilisation d'une procédure d'ajustement par un polynôme sur la courbe  $z_0 = f(t)$ . La dérivé est alors obtenue par dérivation de l'expression analytique de l'ajustement. Les données discrètes sont subdivisées en plusieurs intervalles, sur chacun d'entre eux un ajustement est effectué. Un exemple de subdivision des données expérimentales est représenté dans la Figure 2.13, où 4 intervalles sont utilisés. Sur le premier intervalle un polynôme d'ordre 2 est utilisé pour approcher  $z_0 = f(t)$ . Pour tous les autres, un polynôme d'ordre 2 est également utilisé mais pour approcher  $t = g(z_0)$  cette fois-ci. Cette procédure permet de conserver la continuité de  $z_0 = f(t)$  et de  $dz_0/dt$  en choisissant bien la longueur du premier intervalle, où  $z_0$  "semble" évoluer linéairement avec le temps, ainsi que celle des autres in-

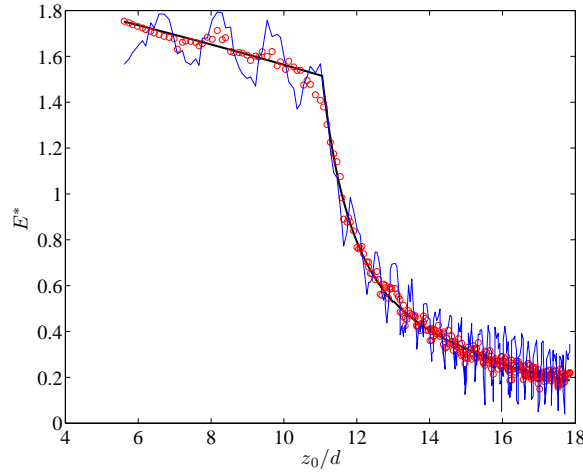


FIG. 2.12 – Exemple de tracé  $E^* = f(z_0)$ . Ligne noire : procédure d’ajustement. Cercles rouges : procédure de lissage, filtre Savitzky Golay  $2n=200$  avec polynôme d’ordre 1. Ligne bleue : procédure de lissage, filtre Savitzky Golay  $2n=100$  avec polynôme d’ordre 1.

tervalles. Elle nous permettra d’obtenir des valeurs quantitatives “propres” du taux d’évaporation à partir des mesures, pour les comparer à des prédictions théoriques, voir Chapitre 4.

### 2.3.3 Mesure de l’épaisseur des films liquides

#### Visualisation des films liquides

Les films liquides contenus dans les coins des capillaires sont des objets de petite taille qui sont difficiles à observer. Dans le cadre de cette étude, ils sont très allongés et fins (de  $30\ \mu\text{m}$  à  $70\ \mu\text{m}$  d’épaisseur). Il est donc impossible de visualiser les films liquides sur toute leur longueur. La zone de visualisation de prédilection, pour mener à bien cette étude, est le sommet du capillaire. En utilisant un montage optique de type ombroscopie avec un fort grossissement, des visualisations de films sont possibles. Le dispositif expérimental est alors utilisé avec la configuration représentée sur la Figure 2.10. Les objectifs utilisés sont soit un 200 mm Nikon médical, soit un 105 mm avec trois bagues allonges et une lentille macro X12 additionnelle. La caméra CCD utilisée est similaire à celle utilisée pour la mesure du ménisque principal. Les résolutions atteintes sont de l’ordre de 650 pixel/mm. Dans la Figure 2.14a, une image type de visualisation des films est présentée. L’axe optique de la caméra dédiée à la mesure de l’épaisseur est orienté selon une diagonale du capillaire carré afin d’éviter un effet de parallaxe et la mise au point est réalisée sur les deux films visibles qui sont en regard. En effet, si l’axe optique est perpendiculaire à une face du capillaire carré, par effet

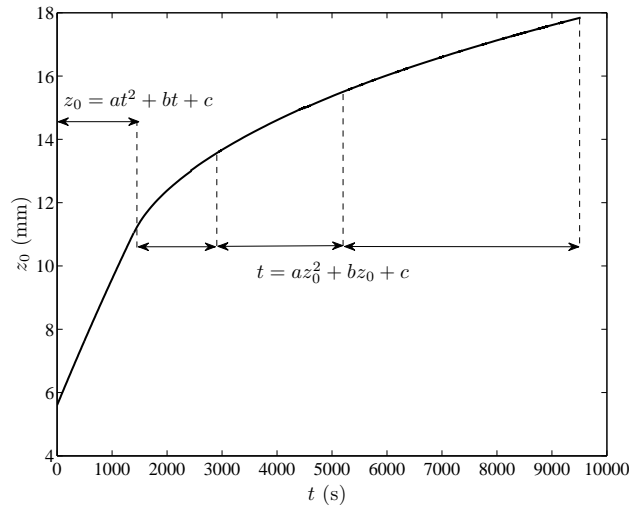


FIG. 2.13 – Exemple de procédure d’ajustement sur le tracé de  $z_0 = f(t)$ .

de perspective, l’épaisseur apparente des films du premier plan peut être biaisée par les films en arrière plan.

Sur la Figure 2.14a, les films sont “connectés” au sommet du tube. On peut voir 3 films sur 4, les 2 sur lesquels la mise au point est réalisée et celui du film du coin central le plus près de l’objectif. Ce dernier est hors profondeur de champ, il apparaît donc flou. Comme nous le verrons plus loin, à un certain moment, durant l’évaporation du liquide, les films cessent d’être connectés au sommet du tube : on dit alors qu’ils “décrochent”. Nos visualisations permettent de repérer également les sommets des films quand ils ne sont plus connectés au sommet du tube, voir Figure 2.15. Sur cette Figure, on remarque que les sommets des films ne sont pas tous à la même altitude, car ils ont décrochés à des moments légèrement différents. On appellera ce phénomène “décrochage différentiel”, une explication en sera proposée au Chapitre 5. Dans le paragraphe suivant, la méthode de mesure de l’épaisseur des films à partir de ces images est explicitée.

### Mesure de l’épaisseur des films liquides

L’épaisseur d’un film liquide  $e$  est la distance séparant l’interface liquide-vapeur de la paroi du capillaire, le long de l’intersection entre le plan parallèle à l’axe du tube et contenant la bissectrice de l’angle du coin et le plan orthogonal à l’axe du tube. Dans le cas du capillaire carré à arrondi interne parfait (type Vitrocom), la définition de l’épaisseur est schématisée sur la Figure 2.16. Si l’arrondi interne est non parfait, l’épaisseur dépend de la forme du coin solide. Toutes les mesures d’épaisseur de film seront réalisées avec des capillaires Vitrocom. Avec les capillaires Hildenberg, on se limitera à la visualisation des films. L’épaisseur  $e$ , le rayon de courbure  $R$  de l’interface liquide-vapeur du ménisque de coin dans le plan perpendiculaire à l’axe du tube et le degré d’arrondi du coin  $r_0$  sont liés

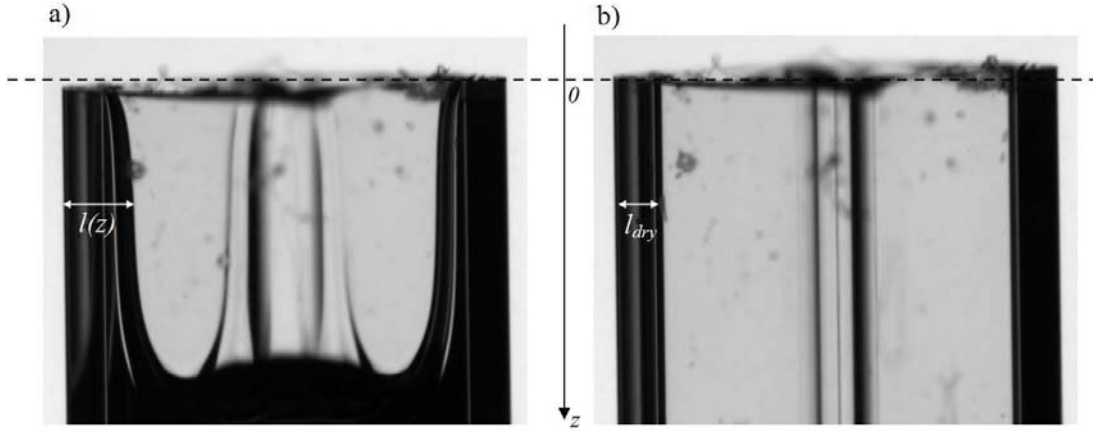


FIG. 2.14 – Exemples d’images types obtenues par ombroscopie du sommet d’un tube capillaire carré,  $d = 1$  mm (Vitrocom), le liquide utilisé est l’heptane. a) Les films liquides sont présents dans les coins,  $l$  est la largeur de la zone d’extinction en pixel. b) Les coins ont été asséchés,  $l_{dry}$  est la largeur de la zone d’extinction correspondante.

par la relation :

$$e = (\sqrt{2} \cos \theta - 1)R - (\sqrt{2} - 1)r_0. \quad (2.4)$$

Comme il a été dit dans au §2.1, les liquides utilisés sont tels qu’on peut considérer que  $\theta = 0$  si bien que :

$$e = (\sqrt{2} - 1)(R - r_0). \quad (2.5)$$

Cette relation n’est valable que dans la zone dite développée du film, c’est à dire loin du sommet du film et loin du ménisque principal. En effet à proximité des extrémités du film liquide, l’interface liquide-vapeur a deux courbures : une courbure longitudinale (contenue dans le plan parallèle à l’axe du tube) et une courbure transversale  $1/R$  (contenue dans le plan perpendiculaire à l’axe du tube). Les films étudiés ici ont un petit rapport d’aspect (épaisseur / longueur  $\ll 1$ ), si bien que dans la zone de film développé la variation d’épaisseur est faible le long de l’axe du tube et donc la courbure longitudinale est négligeable devant la courbure transversale. En particulier, en sommet de film, il peut être montré, en analysant la forme statique du film liquide, que la longueur sur laquelle la courbure longitudinale n’est pas négligeable est inférieure à la taille du tube  $d$ , Camassel (2003). Ceci est effectivement constaté expérimentalement, même dans le cas où le liquide est volatil, voir Figure 2.14a. L’épaisseur  $e$  (définie par une seule courbure  $1/R$ ) sera donc mesurée à une distance d’au moins un diamètre de tube depuis le sommet du tube.

Si la source lumineuse utilisée est supposée parallèle, les trajectoires des rayons lumineux parallèles avant et après la traversée du système air + verre + liquide (rayons de catégorie 1 et 2 sur la Figure 2.17) peuvent être anticipées en utilisant la loi de Snell-Descartes et la distribution des indices de réfraction en présence :

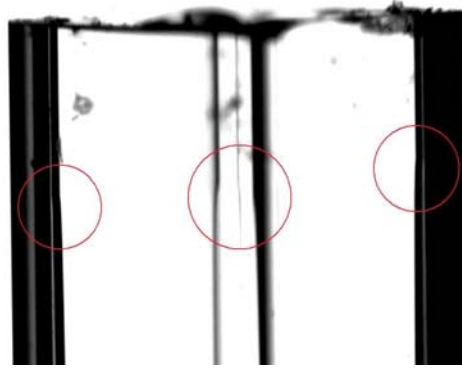


FIG. 2.15 – Visualisation des sommets des films liquides après décrochage. Seulement 3 films sur 4 sont visibles.

$n_{air} < n_l < n_{verre}$ , voir Figure 2.17. Pour tous les liquides utilisés cet ordre est respecté :  $n_{air} = 1$ ,  $n_{verre} = 1,47$  et les valeurs des indices de réfraction des liquides sont fournies dans le tableau 2.3. Les autres rayons lumineux qui interceptent l’interface liquide-vapeur ou l’arrondi externe de la paroi du capillaire sont fortement déviés de la direction de l’axe optique. Si bien que, à une distance de l’ordre de quelques diamètres de tube  $d$  en “aval” du capillaire le flux lumineux est essentiellement constitué des rayons parallèles à l’axe optique (de catégorie 1 et 2). Les rayons déviés ne sont pas collectés par la caméra dont l’objectif est situé à environ 10 cm du capillaire et c’est pour cela que deux zones sombres sont observées sur les images de la Figure 2.14a.

Cette analyse qualitative a été vérifiée en utilisant un code de lancer de rayons développé par Pascal Lavieille Maître de conférences au laboratoire Laplace de l’Université Paul Sabatier. Ce code permet de simuler les trajectoires de rayons lumineux traversant le système air + capillaire + liquide. Un faisceau de rayons parallèles est lancé sur le capillaire en présence de films liquides, voir Figure 2.18. L’orientation du capillaire par rapport à la direction des rayons est choisie à  $45^\circ$ , comme dans nos visualisations. Toutes les dimensions caractérisant nos capillaires à arrondi parfait sont prises en compte : taille du tube, épaisseur de paroi, arrondi externe et interne des coins. La simulation représentée sur la Figure 2.18 a été réalisée pour les dimensions du capillaire carré Vitrocom  $d = 1$  mm. Sur cette figure on peut voir que les rayons sortants sont essentiellement constitués de rayons parallèles à leur direction d’origine. On distingue clairement la largeur de la zone d’extinction  $l$ . Pour montrer qu’une zone d’extinction de largeur  $l$  apparaît nettement à la distance qui sépare le capillaire de l’objectif pendant nos visualisations, la densité de flux lumineux est tracée à une distance de 10 cm en aval du capillaire sur la Figure 2.19. Les deux zones d’extinction, de même largeur que celles mesurées sur la Figure 2.18, sont délimitées par des forts contrastes, ce qui montre que tous les rayons n’appartenant pas à la catégorie 1 ou 2 sont fortement déviés pendant leur traversée du capillaire et ne sont pas collectés par



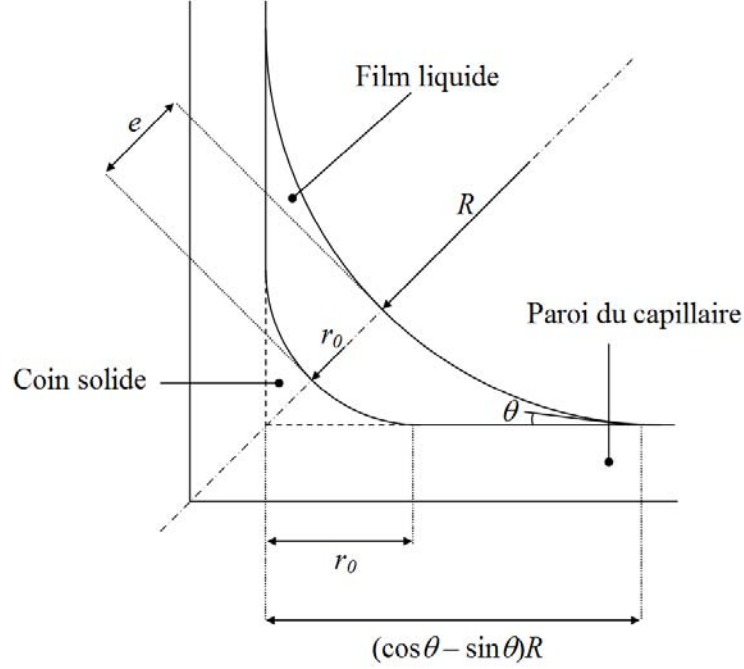


FIG. 2.16 – Définition de l'épaisseur  $e$  d'un film liquide dans un capillaire carré à arrondi interne parfait.  $R$  est le rayon de courbure de l'interface liquide-vapeur du ménisque de coin,  $\theta$  est l'angle de contact,  $r_0$  est le rayon de l'arrondi interne.

la caméra.

Sur l'image obtenue en présence de films liquides (voir Figure 2.14a), la zone d'extinction est due à l'écrantage du tube sec et du film liquide. Sur l'image obtenue sans présence de films liquides, voir Figure 2.14b, la zone d'extinction est due à l'écrantage du tube sec seulement. Il est alors facile de déduire l'épaisseur de film liquide  $e$  en fonction de la différence de largeur de la zone d'extinction entre le cas où un film liquide est présent dans le coin, que l'on note  $l$ , et le cas où le coin est sec,  $l_{dry}$  :

$$e = (\sqrt{2} - 1) \frac{l - l_{dry}}{S \sin \varphi}. \quad (2.6)$$

$S$  est la résolution (pixel/mm) déterminée en prenant un cliché d'un objet dont la taille est connue.  $\varphi$  est l'angle d'orientation du capillaire avec l'axe optique (voir Figure 2.17), ici  $\varphi = 45^\circ$ . Cette méthode de mesure est similaire à celle développée par Hoffman (1974) dans son étude sur l'angle de contact dynamique dans un capillaire circulaire.

En pratique  $l$  et  $l_{dry}$  sont mesurées sur les images binarisées. Le seuil de binarisation est choisi à partir du profil d'intensité lumineuse dans la direction perpendiculaire à l'axe du capillaire sur nos images, voir Figure 2.20. Sur la Figure 2.20 on constate, comme indiqué plus haut, le fort contraste dû à la déviation

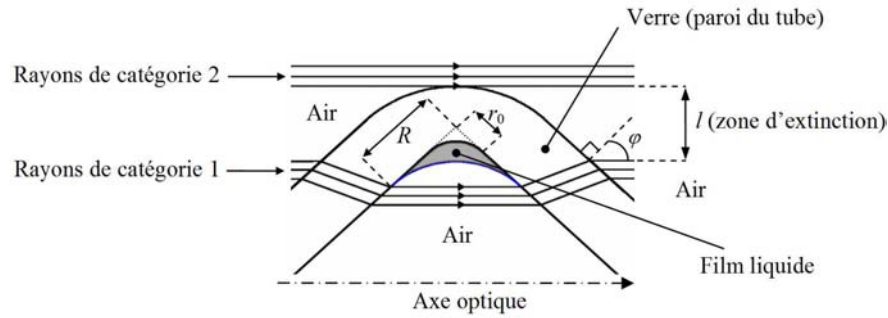


FIG. 2.17 – Schéma des trajectoires des rayons lumineux pris en compte pour la mesure de l'épaisseur des films liquides.

	Huile silicone 47V5
Densité $\rho_l$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0,910
Tension de surface $\gamma$ ( $\text{nN m}^{-1}$ )	19,70
Viscosité dynamique $\mu_l$ ( $\text{mPa.s}$ )	4,5
Angle de contact $\theta$	0
Indice de réfraction $n_l$	1,40

TAB. 2.4 – Propriétés de l'huile silicone 47V5 à température ambiante ( $23.5^\circ\text{C}$ ).

des rayons lumineux interceptant l'interface liquide-gaz, la largeur du “front” de contraste n'excède pas 2 pixels. L'incertitude de mesure sur  $l$  et  $l_{dry}$  sera donc fixée à  $\pm 1$  pixel.

### Validation de la technique de mesure d'épaisseur de film

La technique qui vient d'être présentée permet, *a priori*, de mesurer l'épaisseur  $e$  des films liquides. Afin de valider cette technique elle est appliquée dans un cas où l'on connaît par avance l'épaisseur des films. Un tube capillaire carré, partiellement rempli d'huile silicone 47V5 (non volatile, voir tableau 2.4), est placé en position verticale de manière à provoquer un amincissement des films par gravité.

Pour plusieurs longueurs de films, c'est à dire plusieurs positions de ménisque principal  $z_0$  (le tube est suffisamment rempli de manière à ce que les films soient présents en sommet de tube), l'épaisseur d'un des films liquides est mesurée. La position du ménisque principal est ajustée en injectant ou en retirant de l'huile dans le capillaire en utilisant le pousse seringue. Après chaque déplacement lent du ménisque, le retour à l'état statique est attendu. Il faut en effet éviter de générer des effets visqueux lors de l'allongement ou de l'étirement des films. Ces derniers peuvent perdurer après l'action du pousse seringue, pendant leur relaxation et peuvent donc fausser la mesure de l'épaisseur. Le temps de relaxation de ces effets visqueux peut être estimé en visualisant la largeur de la zone d'extinction

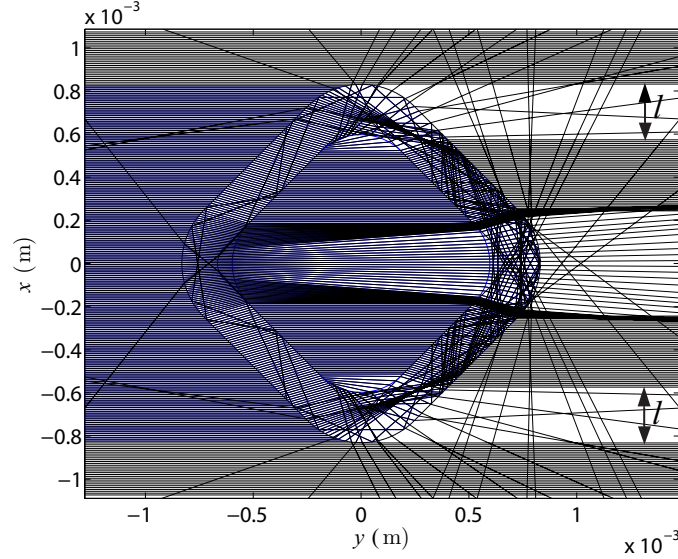


FIG. 2.18 – Exemple de simulation de lancer de rayons avec le code du Laplace sur un capillaire carré  $d=1$  mm. Des films de liquide parfaitement mouillant sont présents dans les coins, l'arrondi interne est parfait et l'arrondi externe est pris en compte. Pour ne pas surcharger l'image, seulement 250 rayons sont utilisés. La largeur de la zone d'extinction  $l$  est visible.

au cours du temps après le déplacement du ménisque principal imposé par le pousse seringue. En pratique on constate que ce temps, pour les débits de liquides injectés ou retirés utilisés, est relativement court (quelques secondes). On attend alors au moins 30 minutes entre chaque déplacement de ménisque principal pour être sûr d'être dans un état statique.

Quand  $z_0$  est suffisamment grand, la largeur de la zone d'extinction observée est indépendante de  $z_0$ , le coin est asséché.  $l_{dry}$  est alors mesurable. Deux tailles de tube capillaire carré ont été testées,  $d=0,4$  mm et  $d=1$  mm. L'épaisseur mesurée peut être prédite par le simple modèle hydrostatique suivant.

La variation de pression dans un film liquide d'huile  $p_l$  est due à la gravité et suit la loi de l'hydrostatique :

$$dp_l/dz = \rho_l g \quad 0 < z < z_0, \quad (2.7)$$

où  $g$  est l'accélération gravitationnelle. La pression du liquide dépend aussi de la courbure de l'interface liquide-vapeur, selon la loi de Laplace :

$$p_l = p_a - \frac{\gamma}{R} \quad 0 < z < z_0, \quad (2.8)$$

où  $p_a$  est la pression atmosphérique, supposée constante ici. La courbure longitudinale est négligée, comme dit précédemment (on reviendra sur ce point au

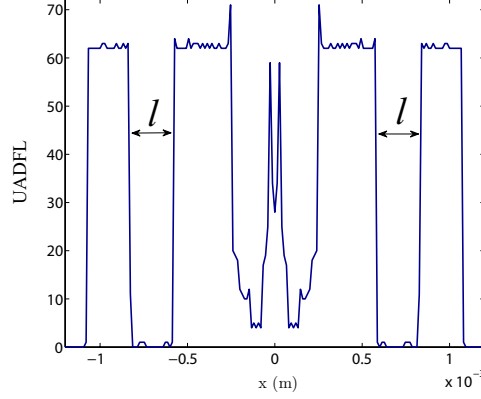


FIG. 2.19 – Densité de flux lumineux (unité arbitraire) à une distance de 10 cm ( $y = 10$  cm) du capillaire en aval. Résultat issu de la même situation qu'à la Figure 2.18 mais avec 1000 rayons. On peut observer un fort contraste aux bornes des zones d'extinction de largeur  $l$ .

§5.1). En combinant les équations 2.7 et 2.8 et en utilisant  $R(z_0) = R_{mp}$  comme condition limite, on obtient la loi d'évolution du rayon de courbure issu de cette analyse hydrostatique,  $R_h$ , le long de l'axe  $z$  :

$$\text{Bo}(z_0^* - z^*) = \frac{1}{R_h^*(z^*)} - \frac{1}{R_h^*(z_0^*)}, \quad (2.9)$$

où  $\text{Bo} = (\rho_l g d^2)/\gamma$  est le nombre de Bond qui caractérise l'effet de la gravité par rapport à l'effet de la tension de surface. L'exposant \* indique l'adimensionnement par la taille du tube  $d$ . L'épaisseur de film liquide issue de cette analyse hydrostatique, que l'on note  $e_h$ , peut s'exprimer ainsi :

$$e_h = (\sqrt{2} - 1)(R_h - r_0) = (\sqrt{2} - 1) \left( \frac{d^2}{\text{Bo}(z_0 - z) + 2\chi d} - r_0 \right). \quad (2.10)$$

Sur la Figure 2.21, l'épaisseur de film prédite par l'analyse hydrostatique  $e_h$  est tracée en fonction de l'épaisseur de film mesurée pour plusieurs longueurs de films. L'épaisseur mesurée dépend linéairement de  $e_h$  mais la pente de la droite est supérieure à 1 et est différente pour les deux tailles de tube testées. Ceci peut venir du fait que l'angle d'orientation du capillaire  $\varphi$  n'est pas exactement égal à  $45^\circ$ , en effet il est difficile de fixer  $\varphi = 45^\circ$  à cause de la petite taille du tube par rapport à celles des autres composants de l'installation.

Cependant la linéarité observée permet d'utiliser cette méthode pour connaître l'évolution de l'épaisseur de film  $e$  relative à sa valeur initiale (i.e. celle mesurée sur la première image acquise) et ainsi de comparer l'épaisseur mesurée à l'épaisseur prédite par les modèles développés dans notre étude. Les importantes barres d'erreur horizontales dans la Figure 2.21 sont dues au fait que la valeur de  $l - l_{dry}$

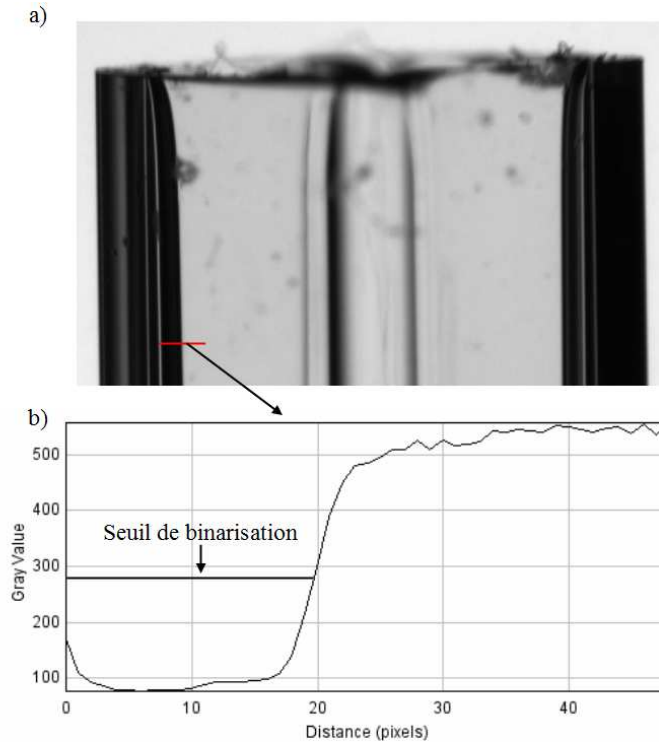


FIG. 2.20 – a) Exemple d'image brute du sommet du capillaire en présence de films. b) Profil d'intensité lumineuse (en niveaux numériques) le long de la ligne rouge visible sur a), la valeur de l'intensité lumineuse au point d'inflexion de ce profil est choisie comme valeur du seuil de binarisation.

est faible, 60 pixels au maximum pour  $d = 1$  mm et 30 pixels au maximum pour  $d = 0,4$  mm. Cela vient du choix nécessaire de l'angle d'observation des capillaires carrés,  $45^\circ$ . Cependant, comme nous allons le voir plus loin, cette précision sera suffisante pour interpréter les résultats.

## 2.4 Thermographie infra-rouge

Pendant l'évaporation du liquide confiné dans un tube capillaire carré, le changement de phase liquide-vapeur induit un léger refroidissement du tube. L'amplitude de ce refroidissement et sa localisation, le long du capillaire, sont des données intéressantes pour cette étude. On choisit alors de mesurer le champ de température de la surface extérieure du capillaire par thermographie infra-rouge. Ce choix est motivé par le fait que cette technique, disponible au laboratoire, permet de mesurer de faibles variations de température, de manière non-intrusive et avec une excellente résolution spatiale.

Dans cette section, les spécificités techniques de la caméra et du corps noir employé pour sa calibration sont tout d'abord fournies. La préparation des capil-

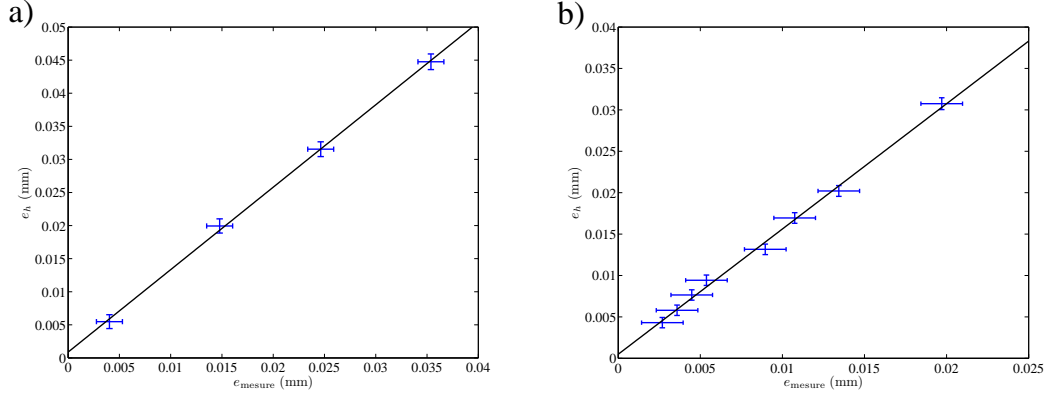


FIG. 2.21 – Epaisseur de film liquide issue de l’analyse hydrostatique,  $e_h$ , en fonction de l’épaisseur de film liquide mesurée par méthode optique,  $e_{\text{mesure}}$ .  $e_h$  est calculée en utilisant l’équation 2.10 et les valeurs de  $r_0$  listées dans le tableau 2.1. Les barres d’erreurs horizontales correspondent à une incertitude de  $\pm 1$  pixel lors de la mesure de  $l$ , les barres d’erreurs verticales correspondent à une incertitude de  $\pm 1$  pixel lors de la mesure de  $z_0$  et à l’incertitude sur  $r_0$ . a)  $d = 1$  mm et  $\text{Bo} = 0.45$ , la mesure de l’épaisseur est réalisée à  $z=1$  mm, la régression linéaire (droite noire) donne  $y = 1.24x + 88 \times 10^{-5}$ . b)  $d = 0.4$  mm et  $\text{Bo} = 0.072$ , la mesure de l’épaisseur est réalisée à  $z=0.67$  mm, la régression linéaire (droite noire) donne  $y = 1.51 + 48 \times 10^{-5}$ .

lares est ensuite explicitée. Finalement, une méthodologie spécifique, développée pour le traitement des images infra-rouges, est détaillée.

### 2.4.1 Caméra infra-rouge et corps noir

La caméra infra-rouge du laboratoire est une Jade MWIR de la société Cedip. Il s’agit d’une caméra infra-rouge de type Focal Plane Array (FPA), c’est-à-dire qu’elle dispose d’un capteur matriciel. Ce capteur est composé de  $240 \times 320$  pixels<sup>2</sup> en antimoniure d’indium (InSb). La taille des pixels est  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . Le capteur est refroidi à 79 K par un moteur Stirling et est sensible au rayonnement infra-rouge dans la bande spectrale allant de 3,6 à 5,2  $\mu\text{m}$ . Le signal mesuré est codé sur 14 bits. L’optique utilisé (objectif CEDIP G1) permet d’atteindre des résolutions spatiales de l’ordre de 20 pixel/mm. La caméra est interfacée à un PC utilisant le logiciel Altaïr pour le réglage du temps d’exposition (fixé à 1 ms) et la gestion de l’acquisition.

La caméra infra-rouge est calibrée grâce à un corps noir DCN 1000 N4, de la société HGH. Il s’agit essentiellement d’une surface noire diffuse de  $100 \times 100 \text{ mm}^2$  dont l’émissivité, que l’on notera  $\epsilon_b$ , est de 0,98 dans la bande spectrale de sensibilité de la caméra (donnée constructeur). Des éléments Peltier placés sur la face interne du corps noir permettent de contrôler finement la température de la surface noire. Le fabricant certifie un respect de la consigne à  $0,3^\circ\text{C}$  près en

absolu.

### 2.4.2 Préparation des capillaires

Afin de réaliser une mesure correcte de la température de la surface externe du capillaire, une de ses faces (celle qui sera imagée par la caméra infra-rouge) est peinte en noir. Travailler avec une surface noire, d'émissivité proche de 1, permet d'être sûr que le signal reçu par la caméra provient essentiellement de l'émission propre du tube, et non pas d'un rayonnement ambiant qui serait réfléchi par la surface étudiée. Cela augmente en quelque sorte le gain de la mesure. Par ailleurs, la couche de peinture permet de rendre opaque la face du capillaire imagée, si bien que le flux transmis à travers le capillaire est négligeable dans le bilan radiatif (sans peinture, on a remarqué que les capillaires ne sont pas parfaitement opaques à l'infra-rouge à cause de la faible épaisseur des parois en verre).

Un protocole particulier est développé afin de peindre "proprement" une face unique des capillaires. La peinture utilisée est contenue dans une bombe aérosol de peinture noire mat RAL9005 de marque Belton. L'émissivité de cette peinture,  $\epsilon_p$ , a été mesurée par Kim (2005) et vaut 0,94, dans la bande spectrale de sensibilité de la caméra. Il faut éviter que la peinture ne se dépose dans le capillaire. Par conséquent, le sommet du capillaire est bouché en utilisant un carré de scotch. Le capillaire est ensuite immobilisé à l'horizontale et deux couches de peinture sont appliquées sur la face supérieure à au moins 20 minutes d'intervalle (il faut attendre que la première couche de peinture soit sèche en surface avant d'appliquer la seconde). On attend alors au moins 12 heures pour que la peinture sèche complètement. Après séchage, le carré de scotch est retiré délicatement. Le dépôt de peinture sur les autres faces est retiré grossièrement en "grattant" avec un scalpel. Les traces résiduelles sont éliminées en utilisant du papier salle blanche (papier qui perd très peu de fibres) imbibé de solvant, en évitant de toucher la face peinte.

Au final, ce protocole permet donc de déposer une couche de peinture homogène et fine sur une face unique du capillaire. Les visualisations sous microscope optique ont montré que l'épaisseur de la couche de peinture est inférieure à l'épaisseur du tube.

### 2.4.3 Méthodologie de mesure

#### Traitement des images

La caméra infra-rouge fournit une mesure du flux radiatif provenant de la scène observée et qui est transmis par l'optique utilisée. L'optique filtre le rayonnement entrant dans la caméra, seules les longueurs d'onde de la bande spectrale de sensibilité de la caméra sont sélectionnées (on observe notamment que la lentille de l'objectif se comporte comme un miroir dans le visible). Si le système capillaire +

couche de peinture est considéré comme étant opaque, le flux reçu par le détecteur de la caméra,  $\Phi_m$  (en  $\text{W m}^{-2}$ ), peut s'écrire :

$$\Phi_m = \epsilon_p \phi(T) + (1 - \epsilon_p)\phi(T_a) + \phi_{uw}(T_a, T_c). \quad (2.11)$$

Dans cette expression, l'absorption du rayonnement par l'air est négligée à cause de la faible distance entre le tube et la caméra (inférieure à 10 cm) d'une part et de la faible humidité de l'air ambiant d'autre part. Pour être rigoureux, le bilan thermique ci-dessus devrait aussi inclure des facteurs de forme entre les sources de rayonnement et le détecteur infra-rouge ainsi qu'un coefficient de transmission prenant en compte l'absorption par l'optique de la caméra. Cependant, comme l'introduction de tels termes ne change pas les résultats de l'analyse présentée ici, ils seront omis afin d'alléger les notations.

Dans l'équation 2.11, le premier terme du membre de droite est le produit de  $\phi(T)$ , l'émittance d'un corps noir à la température  $T$ , et de  $\epsilon_p$ , l'émissivité de la surface visualisée. Le second terme est la contribution de l'environnement, à la température  $T_a$ , réfléchi sur la surface imagée. Le dernier terme est la contribution de tous les flux "parasites", qui sont dus aux trois effets suivant (Horny 2003). Premièrement, l'effet "Narcisse", qui est causé par le "reflet" de la caméra sur la surface imagée (ou, plus précisément, des contrastes de température entre le détecteur infra-rouge refroidi et l'environnement plus chaud de ce détecteur). L'effet Narcisse génère un gradient de signal concentrique sur l'image infra-rouge. Par exemple, quand une surface très réfléchissante, mais de température homogène, est imagée, le signal peut être significativement plus faible au centre de l'image qu'à sa périphérie (Horny 2003). Deuxièmement, un effet d'illumination, dû au rayonnement de sources hors mise au point présentes *derrière* l'objet imagé. Ce type d'effet est particulièrement présent quand on image des objets occupant une faible part du champ de vue, ce qui est le cas dans notre étude quand on travaille avec un tube capillaire. Enfin, un effet dû au rayonnement provenant de l'intérieur de la caméra (notamment le rayonnement provenant de l'optique, dont la température est plus grande que la température ambiante, à cause de la chaleur dissipée par le moteur Stirling). Ce dernier effet, comme l'effet Narcisse, dépend de la température de la caméra, qui est notée  $T_c$  ( $T_c > T_a$ ). Il est important de noter que l'amplitude de ces trois flux parasites ne dépend pas de la température de l'objet visualisé mais seulement de la température ambiante et de la température de la caméra. De plus, l'importance relative de ces trois flux parasites dépend du type d'objet visualisé. Quand il s'agit de la surface du corps noir, qui est grande par rapport au champ de vue, l'effet d'illumination est négligeable. Quand il s'agit du tube capillaire, les trois effets sont présents. On peut noter que l'effet Narcisse est alors plus prononcé que lorsque l'on image le corps noir, du fait de l'émissivité plus faible de la peinture.

Le détecteur de la caméra répond linéairement avec le flux radiatif reçu  $\Phi_m$ , entre le niveau de bruit du détecteur et le niveau de saturation (ce dernier n'étant jamais atteint, étant donné le temps d'intégration court utilisé et le fait que les



températures mesurées ne dépassent pas 30° C). Le signal obtenu au niveau d'un pixel de la caméra est proportionnel au flux radiatif reçu par ce pixel :

$$DL_{m,i}(T, T_a) = A_i \Phi_{m,i} + B_i, \quad (2.12)$$

où  $DL_{m,i}(T, T_a)$  est le signal obtenu au niveau d'un pixel  $i$  du détecteur, exprimé en niveaux digitaux (DL). Comme la caméra utilisée est du type FPA, chaque pixel a sa propre valeur de gain  $A_i$  et d'offset  $B_i$ . A cause des flux parasites, des gains et des offsets différents pour chacun des pixels, une image parfaitement uniforme (en DL) ne serait pas obtenue en imageant une surface virtuelle qui serait parfaitement homogène en température et émissivité. Ceci pose problème quand de très faibles variations de température doivent être détectées, comme c'est le cas dans notre étude. En effet, l'amplitude du signal "pertinent" peut être masquée par les effets des flux parasites et la non-uniformité du capteur (en terme de gain et d'offset des pixels). Pour se débarrasser de ce problème et être capable de détecter avec confiance de faibles variations de température par rapport à l'ambiant, la procédure de calibration détaillée ci-dessous a été utilisée.

En utilisant les équations 2.11 et 2.12, le flux radiatif reçu par un pixel donné en imageant le corps noir peut s'écrire, en terme de niveau digital (l'indice  $i$  sera omis par la suite) :

$$DL_m(T_b, T_a) = \epsilon_b DL^0(T_b, T_a) + (1 - \epsilon_b) DL^0(T_a, T_a), \quad (2.13)$$

où  $DL^0(T_b, T_a) = A(\phi(T_b) + \phi_{uw}(T_a, T_c)) + B$  est une émittance "effective" du corps noir à la température  $T_b$ , dans un environnement à la température  $T_a$  et avec une caméra à la température  $T_c$ . Les effets des flux parasites présents durant la calibration, à savoir celui dû au rayonnement interne non mis au point et celui dû à l'effet Narcisse sont pris en compte en incluant leur contribution,  $\phi_{uw}(T_a, T_c)$ , dans l'émittance effective. En remarquant que  $DL_m(T_a, T_a) = DL^0(T_a, T_a)$ , l'expression suivante peut être obtenue à partir de l'équation 2.13 :

$$DL^0(T_b, T_a) - DL^0(T_a, T_a) = \frac{1}{\epsilon_b} [DL_m(T_b, T_a) - DL_m(T_a, T_a)] = \frac{1}{\epsilon_b} g(T_b). \quad (2.14)$$

En pratique, la mesure de  $DL_m(T_a, T_a)$  est réalisée avant que le corps noir ne soit allumé, quand il est à l'équilibre thermique avec l'ambiant. Ensuite, le corps noir est allumé et réglé successivement à différentes températures, afin de mesurer  $DL_m(T_b, T_a)$ . La fonction  $g(T_b)$  constitue une courbe de calibration pour le pixel considéré. Une courbe typique de calibration est donnée sur la Figure 2.22. La gamme de température utilisée pour la calibration (de 5 à 40° C) excède légèrement celle obtenue dans les expériences (de 10 à 25° C). La sensibilité de la mesure peut être estimée en notant qu'une variation de 1 K dans la température du corps noir résulte approximativement en une variation de 100 niveaux digitaux, dans la gamme de température qui est mesurée dans les expériences (de 10 à 25° C).

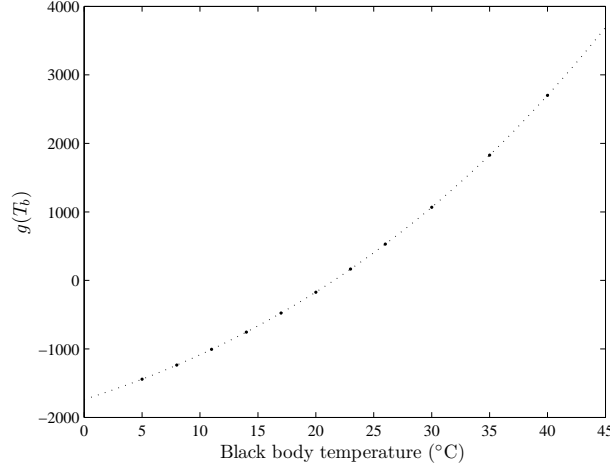


FIG. 2.22 – Une courbe de calibration typique  $g(T_b)$ , pour un pixel donné de la caméra. Cercles : points expérimentaux. Ligne pointillée : meilleur ajustement par un polynôme d'ordre 4.

Le flux radiatif reçu par le pixel considéré quand on image le tube capillaire s'écrit, en terme de niveau digital :

$$DL_m(T, T_a) = \epsilon_p DL^0(T, T_a) + (1 - \epsilon_p) DL^0(T_a, T_a) + DL_{uw, tube}(T_a, T_c), \quad (2.15)$$

où  $DL_{uw, tube}(T_a, T_c)$  est un terme correctif qui prend en compte la contribution différente des effets parasites, lorsque l'on réalise une mesure avec un tube capillaire, par rapport au cas où la mesure est réalisée avec le corps noir, à savoir un effet Narcisse légèrement plus prononcé et la présence d'un effet d'illumination. Comme précédemment, en remarquant que  $DL_m(T_a, T_a) = DL^0(T_a, T_a) + DL_{uw, tube}(T_a, T_c)$  et en utilisant l'équation 2.15, on obtient :

$$DL_m(T, T_a) - DL_m(T_a, T_a) = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_b} g(T) = f(T). \quad (2.16)$$

Ici,  $DL_m(T_a, T_a)$  est mesuré en imageant le tube capillaire vide et à température ambiante. La fonction  $f(T)$  est définie pour chaque pixel et est obtenue à partir de la connaissance de la courbe de calibration  $g(T)$  et des émissivités du corps noir et de la peinture. La fonction  $g(T)$  peut être ajustée par un polynôme d'ordre 4, qui est ensuite utilisé pour convertir le signal mesuré en niveaux digitaux en température. L'analyse ci-dessus montre que la soustraction d'une image du tube "à l'ambiant" à toutes les images obtenues en cours d'expérience permet de prendre en compte les effets des flux parasites. Il est important de noter que cette méthode fonctionne uniquement si la température ambiante est la même durant la calibration et l'expérience, et si l'amplitude des effets parasites ne dépend pas de

la température  $T$  du tube. Cette manière de traiter nos images, avec soustraction d'image et une calibration pixel par pixel peut faire penser aux techniques de "calibration directe", voir par exemple Westby (1992). Son aptitude à détecter de faibles refroidissements est démontrée ci-dessous.

### Exploitation des images traitées

La Figure 2.23a présente une image "brute" typique, c'est à dire sans soustraction d'image, obtenue en début d'expérience. Un refroidissement induit par l'évaporation du fluide (ici de l'hexane) est clairement détectable en sommet de tube, qui apparaît plus sombre sur l'image (signal infra-rouge plus faible). Sur la Figure 2.23b est tracé le signal infra-rouge obtenu le long de la ligne noire indiquée sur la 2.23a, localisée dans la région refroidie. On peut tout d'abord noter qu'avec l'optique utilisée (G1, Cedip), la largeur du tube est imagée sur 30 pixels environ (la résolution spatiale est donc d'environ  $21 \text{ pixels mm}^{-1}$ ). La manière dont l'ensemble caméra+optique répond à un signal en fente (*slit response function*) n'a pas été mesurée mais on s'attend à ce qu'une telle résolution spatiale soit suffisante pour éviter tout effet de diminution du signal provenant de la face du tube imagée, voir Pajani (2005).

Sur la Figure 2.23b, on peut voir que le signal est à peu près constant au centre du tube, c'est à dire entre les pixels 25 et 40. Les deux "creux" dans le signal, observés au niveau des bords du tube sont attribués à un effet de la courbure des coins externes du tube, qui va modifier l'émissivité apparente (le rayon de courbure externe est d'environ  $250 \mu\text{m}$ ). La température de la surface du tube est donc considérée comme étant constante le long du profil transverse et est obtenu en moyennant le signal sur les 10 pixels centraux (du pixel 28 au pixel 38 pour le profil transverse de la Figure 2.23b). La déviation standard est typiquement d'environ 5-10 niveaux digitaux, ce qui fournit une estimation de l'incertitude sur la mesure de température,  $\pm 0,05 - 0,1 \text{ K}$ . Des profils longitudinaux de température peuvent alors être obtenus en traçant la température du tube, déterminée comme il vient d'être expliqué, en fonction de la distance à l'entrée du tube.

La Figure 2.24a présente une image IR brute obtenue en fin d'expérience. Comme le taux d'évaporation est alors faible, aucun refroidissement n'est alors détectable *de visu* sur cette image relativement bruitée, contrairement à celle de la Figure 2.23a. La Figure 2.24b donne le profil longitudinal de température obtenu en utilisant la région d'intérêt (ROI) soulignée par un rectangle sur la Figure 2.24a. La Figure 2.25a montre la même image que celle de la Figure 2.24a, après soustraction de l'image à température ambiante et la Figure 2.25b, le même profil longitudinal de température que celui de la Figure 2.24b. Sur ce profil, un minimum de température associé au léger refroidissement provoqué par l'évaporation est maintenant clairement discernable et localisable. L'amplitude du refroidissement est de  $-30$  niveaux digitaux par rapport à l'ambient, ce qui correspond à environ  $-0,3 \text{ K}$  en dessous de  $T_a$ . Le minimum est localisé à 145 pixels du sommet

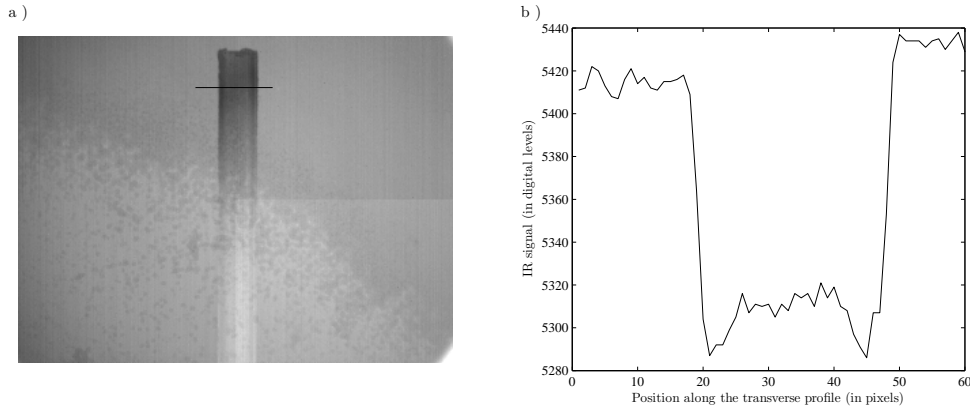


FIG. 2.23 – a) Image IR brute typique, prise au début d’une expérience d’évaporation (le ménisque principal est localisé près de l’entrée du tube). L’échelle de niveau de gris utilisée fait apparaître les régions froides plus sombres. Sur cette image brute, les inhomogénéités causées par les effets parasites et la non-uniformité du capteur sont visibles. En particulier, on distingue un effet de l’architecture du détecteur (présence de 4 registres de lecture distincts, séparant le détecteur en 4 quadrant) et un effet de vignettage. b) Signal IR signal (en niveaux digitaux) le long du profil transverse indiqué par la ligne noire en a).

de la ROI. Cette région froide apparaît comme une zone claire sur la Figure 2.25a. L’amplitude et la localisation de ce refroidissement ne peuvent pas être obtenues en utilisant le profil montré sur la Figure 2.24b car le refroidissement est alors masqué par les effets des flux parasites et d’inhomogénéité du capteur. La détection d’un minimum de température sur des images IR brutes, sans soustraction de l’image à l’ambient sera donc erronée à partir du moment où l’amplitude du refroidissement est du même ordre que l’amplitude des flux parasites et des non-uniformités du capteur, que l’on peut estimer à environ 50 niveaux digitaux (soit  $\approx 0,5$  K). Les Figures 2.24 et 2.25 illustrent ainsi le fait que l’on peut détecter de très faibles refroidissements en utilisant la méthodologie présentée ci-dessus, basée sur une calibration pixel par pixel et une soustraction d’image. On estime que cette technique permet de détecter des refroidissements jusqu’à 0,05 K.

On note que la procédure ci-dessus a aussi été appliquée en travaillant sur un tube circulaire (une moitié du diamètre externe étant alors peinte). A cause de la courbure de la paroi externe imagée, le signal n’est pas constant le long d’un profil transverse. Néanmoins, comme la profondeur de champ de l’optique utilisée est plus grande que le demi-diamètre du tube, le signal IR est mesuré convenablement, c’est à dire sans abaissement du signal le long d’un tel profil. De plus, un minimum de signal peut être détecté avec confiance sur un profil longitudinal. Convertir le signal relevé en niveaux numériques en température n’est pas nécessaire dans le cadre de notre étude. Ceci nécessiterait, en outre, de

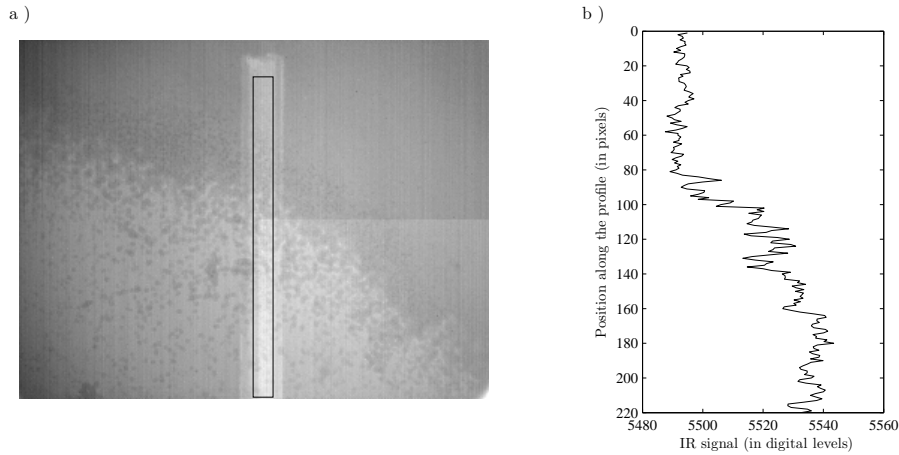


FIG. 2.24 – a) Image IR brute, en fin d’expérience d’évaporation. Sur cette image brute, les inhomogénéités causées par les effets parasites et la non-uniformité du capteur sont visibles encore plus clairement que sur la Figure 2.23a. b) Profil longitudinal de signal IR (en niveaux digitaux), le long de la ROI soulignée par un rectangle en a).

supposer la peinture diffuse et de prendre en compte l’arrondi du tube.

### Limite de la mesure pour la détection du décrochage des films

La technique de thermographie infra-rouge peut nous permettre notamment de déterminer l’instant auquel les films liquides décrochent du sommet du tube. En pratique, on préférera utiliser la visualisation directe des films, précédemment détaillée, car cette méthode est plus précise. En effet, pour pouvoir détecter la position du sommet des films par thermographie infra-rouge, il faut qu’un pic de refroidissement soit détectable sur le profil transverse de température. La détection d’un tel pic est difficile lorsque les films viennent juste de décrocher et que leurs sommets sont encore très proches du sommet du tube, typiquement à moins de  $1d$  du sommet du tube. Pour pouvoir détecter un pic bien distinct du sommet du tube, il faut en effet que le sommet du tube se soit réchauffé suffisamment (et donc que le sommet des films ait suffisamment récessé dans le tube). Ceci engendre donc un léger retard dans la détection du moment du décrochage par thermographie infra-rouge, par rapport à celui obtenu par visualisation directe des films.

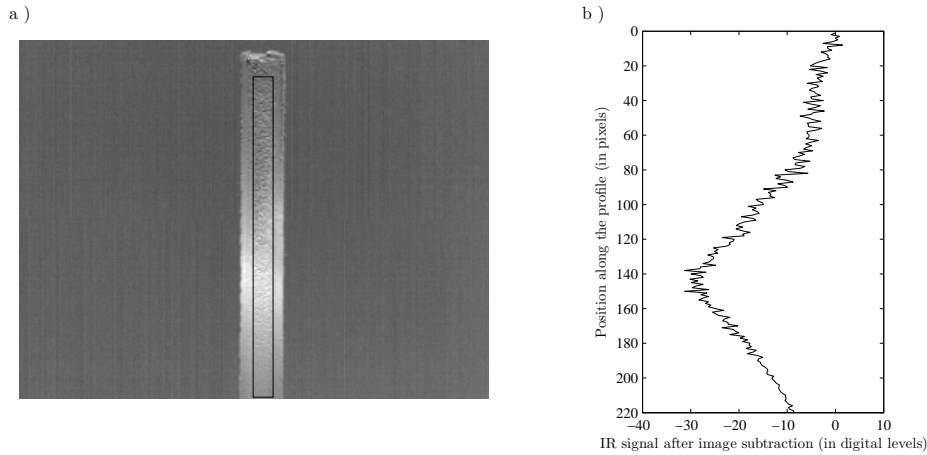


FIG. 2.25 – a) a) Même image IR image que sur la Figure 2.24, en fin d’expérience d’évaporation, après soustraction d’une image prise à température ambiante, quand le tube est vide. b) Profil longitudinal de signal IR (en niveaux digitaux), le long de la ROI soulignée par un rectangle en a).

## 2.5 Protocole expérimental

### Préparation de la salle d’expérience

La climatisation, les ordinateurs et la caméra infra-rouge sont allumés environ deux heures avant le début de l’expérience. L’équilibre thermique de la pièce est vérifié par l’acquisition de la température de l’air par un thermocouple.

### Préparation de la ligne liquide

Un petit b  cher est nettoyé en utilisant du liquide volatil choisi pour l’expérience et du papier salle blanche. Il est ensuite rincé 3 ou 4 fois avec du liquide volatile propre, avant de le laisser rempli.

La ligne liquide est ensuite rincée : la seringue est remplie en aspirant le liquide contenu dans le b  cher par le sommet du tube capillaire, le liquide est ensuite évacué par la seringue en enlevant le piston. Si le tube utilisé est peint, quelques précautions s’imposent lors du remplissage par le sommet du tube : seule la face non peinte doit être mise en contact avec la surface libre du liquide. Il est alors possible d’aspirer le liquide sans qu’il ne rentre en contact avec la face peinte. Cette opération est réalisée 3 ou 4 fois avant de remplir la seringue d’un petit volume de liquide (environ 0,3 mL). Les faces extérieures non peintes du capillaire sont nettoyées en utilisant du papier salle blanche imbibé de liquide volatil (qui sert de solvant ici). Toute ces étapes se déroulent sous une h  te aspirante, avec port de gants non poudr  s.

La ligne liquide est ensuite positionnée sur le pousse seringue qui est maintenu en position verticale de façon à ce que la ligne liquide soit également en position verticale. Tout le liquide est ensuite aspiré dans la seringue, avant d'utiliser le pousse seringue en mode remplissage pour faire ressortir le liquide dans le capillaire. Cette méthode permet d'éviter la formation de bulles d'air entre le tube et la seringue. Le pousse seringue est ensuite installé dans l'enceinte plexiglas. Il est éteint, après remplissage du tube, car sa température peut s'élever s'il reste allumé, même s'il ne délivre pas de liquide, ce qui peut provoquer un échauffement de la seringue et donc du liquide.

### Ajustement du système optique

L'agencement et la mise au point des systèmes de visualisations sont effectués.

### Remplissage du capillaire

Avant le déclenchement de l'acquisition, le niveau de liquide est ajusté dans le tube capillaire en utilisant le pousse seringue. La position du ménisque principal est amenée à environ un diamètre de tube du sommet du tube. Le pousse seringue est éteint et l'acquisition peut débuter.

## 2.6 Conclusion

Le dispositif expérimental et les méthodes de mesure présentées dans ce chapitre ont permis de réaliser plusieurs expériences d'évaporation en capillaire carré. Dans l'annexe A, la reproductibilité de ces expériences est analysée. Dans le chapitre suivant, la phénoménologie de l'évaporation en capillaire carré que l'on a pu observer lors des expériences est présentée.





## Chapitre 3

# Phénoménologie de l'évaporation en capillaire carré

Dans ce court chapitre, on se propose de fournir une première description de la phénoménologie de l'évaporation en capillaire carré en s'appuyant sur les résultats d'expériences d'évaporation d'hexane dans des capillaires de 1 mm. En comparant l'évaporation dans un capillaire carré à l'évaporation dans un capillaire circulaire, on met tout d'abord en évidence l'effet des films liquides. Puis, la technique de thermographie infra-rouge fournit des informations complémentaires qui permettent de mieux comprendre la physique de ces films liquides. L'influence de la gravité lors de l'évaporation en capillaire carré est également étudiée. Finalement, l'hydrodynamique des films est analysée à partir d'un modèle simple.

### 3.1 Effet des films liquides

On réalise une expérience d'évaporation d'hexane dans un capillaire carré de 1 mm et dans un capillaire circulaire de 1 mm de diamètre dans lequel il n'existe pas de films liquides. Lors de ces expériences, la position du ménisque principal et la température de la surface externe du capillaire sont mesurées. Afin de caractériser l'influence de la gravité sur les films, l'expérience en capillaire carré est réalisée pour deux orientations du capillaire : horizontale et verticale. Cette influence est analysée dans le paragraphe suivant. Le diamètre du capillaire étant inférieur à la longueur capillaire, il n'y a aucune raison pour que la cinétique d'évaporation du capillaire circulaire dépende de la gravité. L'expérience en capillaire circulaire est donc réalisée uniquement avec le tube maintenu verticalement.

Sur la Figure 3.1, la position du ménisque principal,  $z_0$ , mesurée pendant ces expériences, est tracée en fonction du temps. Dans le cas du capillaire circulaire, l'évolution de  $z_0$  mesurée est en excellent accord avec la loi de Stefan qui prédit la cinétique d'évaporation en capillaire circulaire, ce qui permet de valider le dispositif expérimental utilisé. On remarque que l'évaporation est bien plus rapide dans le capillaire carré (en position verticale ou horizontale) que dans le capillaire

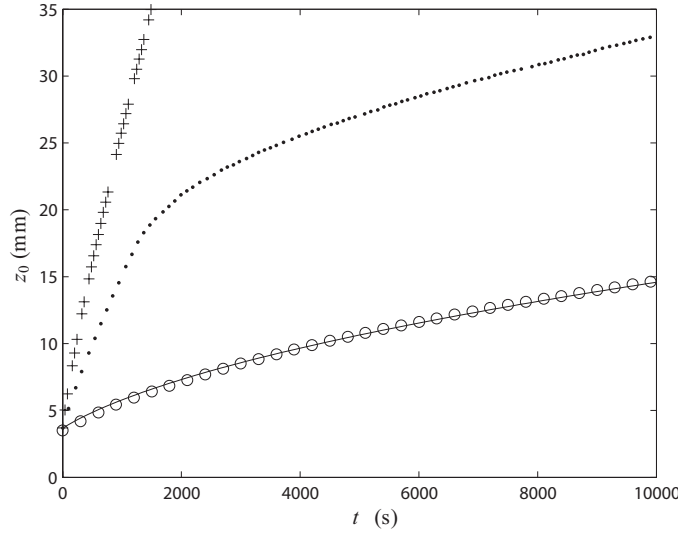


FIG. 3.1 – Evolution de la position du ménisque principal en fonction du temps,  $z_0 = f(t)$ , pour des évaporations d'hexane. Points : capillaire carré,  $d = 1$  mm, en position verticale. Croix : capillaire carré,  $d = 1$  mm, en position horizontale. Cercles : capillaire circulaire,  $d = 1$  mm. Ligne pleine : loi de Stefan (1871) pour une évaporation d'hexane.

circulaire. Ce fort taux d'évaporation, en capillaire carré, est dû à l'effet des films liquides que la technique de thermographie infra-rouge permet de caractériser plus finement.

## 3.2 Caractérisation des films liquides par thermographie infra-rouge

### 3.2.1 Détection de la position du changement de phase

Comme indiqué au chapitre précédent, la technique de thermographie infra-rouge permet de mesurer le profil de température le long de la surface extérieure du capillaire. Plusieurs profils de température, correspondant à plusieurs positions de ménisque principal mesurées pendant l'expérience, sont représentés sur la Figure 3.2, pour le cas du capillaire carré maintenu en position verticale. Sur chaque profil, un minimum de température est détectable. Ce léger refroidissement est induit par le changement de phase liquide-vapeur. On peut alors raisonnablement considérer que la position de ce refroidissement correspond à la position où le changement de phase a lieu dans le capillaire. Cette hypothèse se justifie par le fait que l'évaporation est lente et que la paroi du capillaire est mince. En effet, le temps caractéristique de conduction de la chaleur dans la paroi du capillaire est

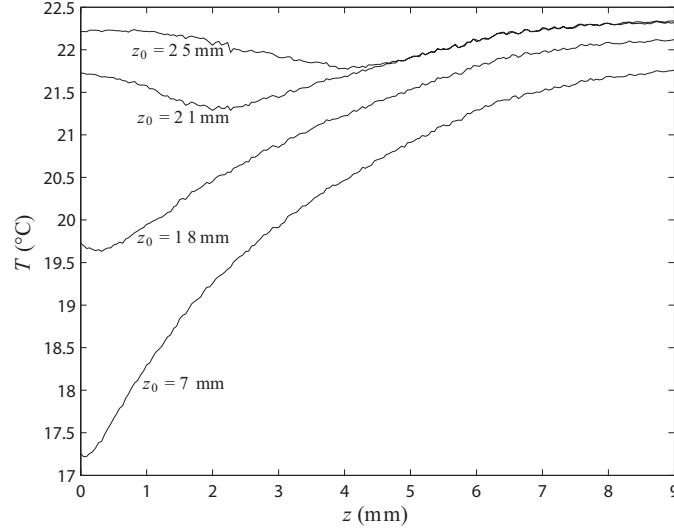


FIG. 3.2 – Profils de température, pour plusieurs positions de ménisque principal, mesurés en utilisant la technique de thermographie infra-rouge, pour une évaporation d’hexane dans un capillaire carré de 1 mm maintenu en position verticale.

négligeable devant le temps caractéristique du phénomène d’évaporation observé. La diffusivité thermique du borosilicate étant  $O(10^{-7})\text{m}^2/\text{s}$ , le temps caractéristique de conduction de la chaleur,  $\tau_c^t$ , dans la paroi du capillaire de  $200\text{ }\mu\text{m}$  d’épaisseur, vaut  $\approx 0,4\text{ s}$ . Ce temps est très court devant le temps caractéristique du phénomène d’évaporation observé,  $\tau_{sec} = d/(dz_0/dt)$ . La plus grande valeur de  $dz_0/dt$  rencontrée ici est  $0,015\text{ mm/s}$ , si bien que  $\tau_{sec} \approx 65\text{ s} \gg \tau_c^t$ .

### 3.2.2 Evolution de la position du changement de phase

Sur la Figure 3.3a, l’évolution de la position du refroidissement,  $z_{min}$ , est tracée en fonction de  $z_0$  dans le cas du capillaire circulaire. On voit que, comme attendu dans ce cas, la position du refroidissement correspond toujours à la position du ménisque principal. La position du changement de phase correspond donc bien à la position du refroidissement localisée par la technique de thermographie infra-rouge. Plus précisément, la position du refroidissement est détectée à environ  $0,5d$  au dessus du “fond” du ménisque principal (voir constante à l’origine de la régression linéaire sur la Figure 3.3a). La position du refroidissement est donc proche de la ligne triple qui est située, pour un liquide parfaitement mouillant, à  $0,5d$  au dessus du fond du ménisque principal. Le changement de phase est donc situé au niveau la ligne triple. Ceci a déjà été observé par Buffone & Sefiane (2004) dans leur étude sur le refroidissement induit par évaporation dans des capillaires circulaires.

Sur la Figure 3.3b, l’évolution de  $z_{min}$  est tracée en fonction de  $z_0$  dans le

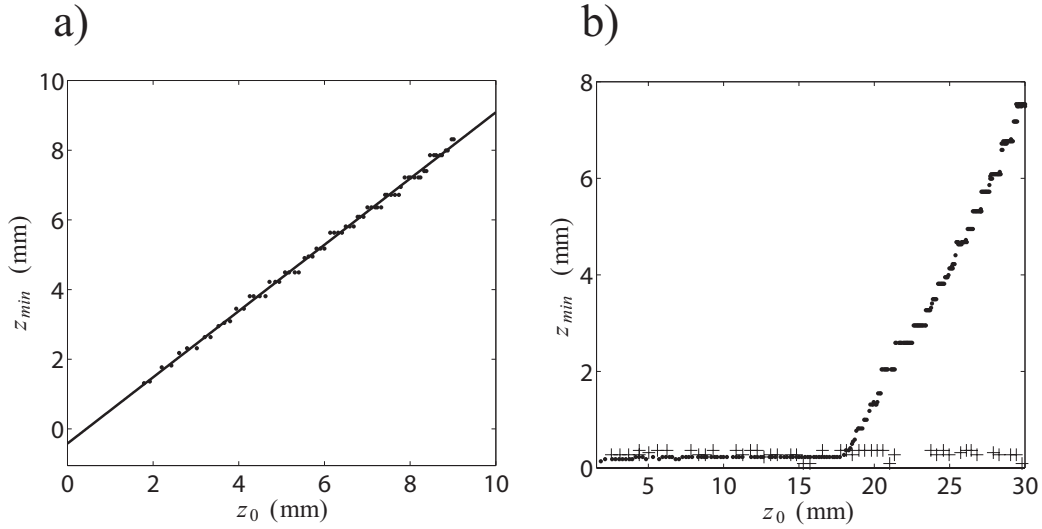


FIG. 3.3 – Position du refroidissement,  $z_{min}$ , en fonction de  $z_0$  pour des évaporations d'hexane. a) capillaire circulaire  $d = 1$  mm, points : mesure, ligne noire : régression linéaire. b) capillaires carrés  $d = 1$  mm, points : capillaire maintenu en position verticale, croix : capillaire maintenu en position horizontale.

cas du capillaire carré en positions horizontale et verticale. La phénoménologie observée est radicalement différente de celle en capillaire circulaire et dépend de l'orientation du capillaire. Dans le cas horizontal, le refroidissement reste localisé au sommet du capillaire pendant toute l'expérience. Quand le capillaire est maintenu en position verticale, le refroidissement reste localisé au sommet du capillaire, pendant une première phase de l'évaporation, comme dans le cas horizontal. Dès que  $z_0 \geq 18$  mm, la position du refroidissement s'éloigne du sommet du capillaire et semble évoluer linéairement avec  $z_0$ . Dans ces deux derniers cas, capillaire carré à l'horizontale ou à la verticale, la zone du changement de phase ne se situe donc pas au ménisque principal, contrairement au cas du capillaire circulaire. Elle correspond à la position du sommet des films qui est plus proche du sommet du capillaire que le ménisque principal.

### 3.2.3 Amplitude du refroidissement

La température minimale de la surface externe du capillaire,  $T_{min}$ , est tracée en fonction de  $z_0$  sur la Figure 3.4. Dans le cas horizontal, le refroidissement demeure constant (environ  $-4,5$  °C par rapport à la température ambiante qui vaut environ  $22,3$  °C). Dans le cas vertical, en début d'évaporation, pour  $0 < z_0 < 5$  mm, le refroidissement est égal à celui mesuré dans le cas horizontal. Ensuite, le refroidissement diminue légèrement jusqu'à  $z_0 \approx 15$  mm. Quand  $z_0 \approx 18$  mm, le refroidissement diminue rapidement. Pendant la dernière période, après la rapide

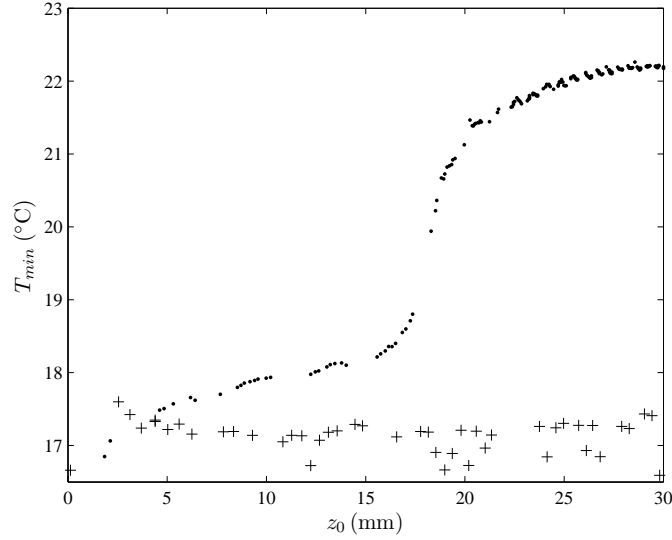


FIG. 3.4 – Evolution du minimum de température,  $T_{min}$ , mesuré le long du profil de température obtenu par thermographie infra-rouge en fonction de la position du ménisque principal,  $z_0$ . Points : capillaire carré à la verticale, croix : capillaire carré à l'horizontale.

variation autour de  $z_0 \approx 18$  mm, le refroidissement tend vers 0.

### 3.2.4 Analyse qualitative de l'évaporation en capillaire carré

Toutes les observations précédentes permettent de proposer une analyse qualitative de l'évaporation en capillaire carré. Dans le cas horizontal, l'effet de gravité provoquant l'amincissement des films est absent, l'épaisseur des films reste donc essentiellement constante alors que le ménisque principal recule dans le capillaire et ceux-ci restent accrochés au sommet du capillaire, voir Figure 3.3b. En conséquence, la répartition des phases au sommet du tube demeure inchangée pendant l'évaporation. Le taux d'évaporation, contrôlé par la répartition des phases au sommet du capillaire, reste donc constant ainsi que le refroidissement, ce qui est effectivement observé sur les Figures 3.1 et 3.4.

Dans le cas vertical, l'effet de gravité est présent et tend à amincir les films liquides. La répartition des phases au sommet du capillaire change pendant l'évaporation, ce qui conduit à une légère diminution du taux d'évaporation, quand  $z_0 < 18$  mm, par rapport au taux d'évaporation du cas horizontal, ce qui peut s'observer sur la Figure 3.1. Les films s'amincissent jusqu'au moment où leurs sommets s'assèchent et à partir duquel ils commencent à s'éloigner du sommet du tube. Cet instant se repère sur les Figures 3.1 et 3.3b quand  $z_0 \approx 18$  mm. A partir de cet instant, le taux d'évaporation commence à décroître, voir Figure

3.1, à cause de la résistance diffusive additionnelle au transport de la vapeur, entre le sommet des films et le sommet du capillaire. Par la suite, on appellera “décrochage” le moment où le sommet des films s’assèche.

### 3.3 Hydrodynamique des films liquides : un premier modèle

L’analyse qualitative développée précédemment ne tient pas compte de l’écoulement dans les films liquides induit par l’évaporation, qui engendre un frottement visqueux susceptible d’amincir les films. Afin d’estimer l’importance de l’effet visqueux, nous allons modéliser l’écoulement dans les films liquides. Pour simplifier le problème, nous pouvons utiliser le fait que le système est dans un état quasi-stationnaire (voir annexe B). Ce type d’écoulement, à faible rapport d’aspect (épaisseur / longueur), est souvent modélisé en utilisant l’approximation de lubrification. Sous cette approximation, Ransohoff & Radke (1988) proposent, pour relier le débit au gradient de pression, la relation :

$$q(z) = -\rho_l \frac{A_c R^2}{\beta \mu_l} \left( \frac{dp_l}{dz} - \rho_l g \right), \text{ pour } z_f < z < z_0, \quad (3.1)$$

où  $q$  est le débit liquide dans les quatre films,  $A_c = \lambda R^2$  la section de passage des films liquides,  $\mu_l$  la viscosité dynamique du liquide et  $z_f$  la position du sommet des films. Compte tenu de l’analyse qualitative précédente,  $z_f = z_{min}$ . Comme dans le §2.3.3, la courbure dans le plan parallèle à l’axe du tube est négligée,  $R$  est le rayon de courbure de l’interface liquide-vapeur dans le plan perpendiculaire à l’axe du tube. La résistance hydraulique du film,  $\beta$ , dépend de l’angle d’ouverture du coin, de l’angle de contact, de la contrainte visqueuse exercée par l’air sur la surface du film liquide et du degré d’arrondi interne du coin. Ici, le liquide est supposé parfaitement mouillant. La contrainte visqueuse à l’interface liquide-vapeur est négligée car la viscosité de l’air est négligeable devant celle du liquide. Les coins du capillaire sont supposés parfaits, i.e.  $r_0 = 0$ , voir Figure 2.16. Dans ces conditions, selon Zhou *et al.* (1997),  $\beta \approx 113$ . La pression du liquide,  $p_l$ , dans les films liquides est liée à la pression atmosphérique,  $p_a$ , et à  $R$  par la loi de Laplace :  $p_l = p_a - \gamma/R$ . En combinant l’équation 3.1 et l’équation de Laplace on obtient :

$$q(z) = -\rho_l \frac{\lambda}{\beta \mu_l} \left( \gamma R^2 \frac{dR}{dz} - R^4 \rho_l g \right) \text{ with } z_f < z < z_0. \quad (3.2)$$

Grâce aux résultats précédents, on sait que le changement de phase est situé en sommet de films. On peut donc faire l’hypothèse que la phase gaz, dans le capillaire, entre les films liquides, est saturée en vapeur. Le modèle est ainsi simplifié car cela revient à dire que  $q$  est constant tout le long des films. En conséquence, le débit  $q$  ne dépend pas de  $z$  et peut être calculé à partir des

	Bo	Ca (min - max)
Horizontal	0	$\approx 4 \times 10^{-5}$
Vertical	0,36	$1,76 \times 10^{-6} - 2,13 \times 10^{-5}$

TAB. 3.1 – Valeurs des nombres capillaire et de Bond. Pour le cas vertical, le maximum et le minimum correspondent aux deux périodes distinctes visibles sur la Figure 3.1, ils sont obtenus respectivement avant et après le décrochage des films.

mesures expérimentales avec l'équation :

$$q(z) = -E = -\rho_l(d^2 - A_c(z_0)) \frac{dz_0}{dt}. \quad (3.3)$$

En combinant l'équation 3.2 et l'équation 3.3, on obtient :

$$\left(1 - \frac{\lambda}{(3,77)^2}\right) \frac{dz_0}{dt} = \frac{\lambda}{d^2 \beta \mu_l} \left( \gamma R^2 \frac{dR}{dz} - R^4 \rho_l g \right) \text{ with } z_f < z < z_0. \quad (3.4)$$

En utilisant  $d$  comme longueur caractéristique, l'équation gouvernant l'évolution de  $R$  peut être finalement exprimée sous forme adimensionnée :

$$\frac{R^{*2}}{1 + (\text{Bo}/\text{Ca})R^{*4}} \frac{dR^*}{dz^*} = \text{Ca} \text{ avec } R^* = 1/3,77 \text{ quand } z' = z'_0. \quad (3.5)$$

Deux nombres sans dimensions apparaissent dans l'équation précédente. Le nombre de Bond, noté Bo qui a déjà était défini à la sous-section 2.3.3, et le nombre capillaire, noté Ca, qui caractérise la compétition entre l'effet capillaire et l'effet visqueux. Son expression est :

$$\text{Ca} = \frac{\mu_l \beta (1 - \frac{\lambda}{3,77^2}) \frac{dz_0}{dt}}{\lambda \gamma}, \quad (3.6)$$

Des valeurs types de Bo et de Ca rencontrées ici sont fournies dans la tableau 3.1. En intégrant l'équation 3.5 de  $z'_f$  à  $z'_0$ , on obtient (en omettant les exposants \*) :

$$F((\text{Bo}/\text{Ca})^{1/4} R(z_f)) - F((\text{Bo}/\text{Ca})^{1/4} R(z_0)) + \text{Ca}^{1/4} \text{Bo}^{3/4} (z_0 - z_f) = 0, \quad (3.7)$$

où

$$F(X) = \frac{\sqrt{2}}{8} \ln \left( \frac{X^2 - X\sqrt{2} + 1}{X^2 + X\sqrt{2} + 1} \right) + \frac{\sqrt{2}}{4} \text{atan}(X\sqrt{2}+1) + \frac{\sqrt{2}}{4} \text{atan}(X\sqrt{2}-1). \quad (3.8)$$

En utilisant,  $dz_0/dt$ ,  $z_0$  et  $z_f$  (i.e.  $z_{min}$ ) connues à partir des mesures expérimentales, l'équation implicite 3.7 peut être résolue numériquement pour déterminer

l'évolution du rayon de courbure en sommet de film,  $R(z_f)$ . Il est à noter que  $R(z_f)$  est directement relié à l'épaisseur de film en sommet de film. Avec les hypothèses du présent modèle simplifié,  $e = (\sqrt{2} - 1)R$ . L'évolution de  $R(z_f)$  en fonction de  $z_0$ , pour le cas vertical, est tracée sur la Figure 3.5. Dans le cas horizontal (non représenté sur la Figure 3.5), la même procédure est appliquée et une diminution de  $R(z_f)$  de 5% au maximum est alors obtenue. Cette faible diminution est en accord avec l'analyse qualitative précédente : la répartition des phases en sommet de capillaire demeure pratiquement constante dans le cas horizontal car le taux d'évaporation est constant. Sur la Figure 3.5, l'évolution de  $R(z_f)$  obtenue à partir de l'équilibre hydrostatique est également tracée. Dans ce dernier cas, où le gradient de pression visqueux est négligé, on utilise l'équation 2.9 :

$$\text{Bo}(z_0^* - z_f^*) = \frac{1}{R^*(z_f^*)} - \frac{1}{R^*(z_0^*)}. \quad (3.9)$$

Comme on peut le voir sur la Figure 3.5,  $R(z_f)$  diminue avec  $z_0$ , comme attendu.

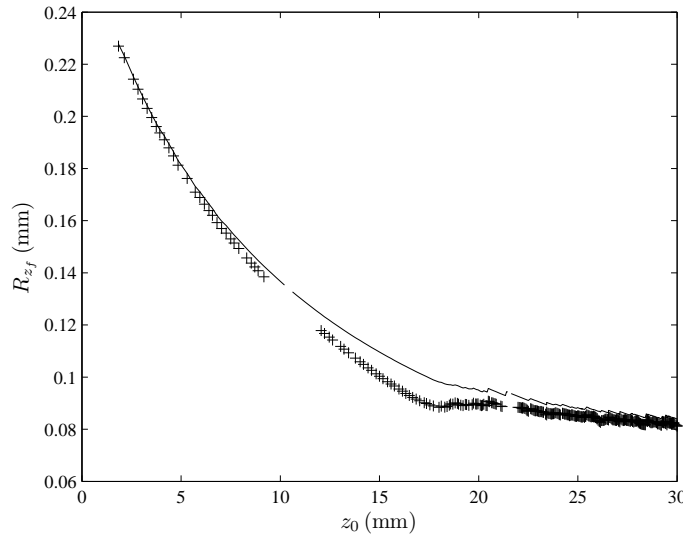


FIG. 3.5 – Evolution du rayon de courbure en sommet de film,  $R(z_f)$ , en fonction de la position du ménisque principal,  $z_0$ , pour une évaporation d'hexane dans un capillaire carré de 1 mm maintenu en position verticale. Croix : modèle prenant en l'effet visqueux, ligne pleine : modèle négligeant l'effet visqueux.

Avant le décrochage des films, pour  $2 < z_0 < 8$  mm, les deux modèles fournissent la même valeur de  $R(z_f)$ , l'amincissement des films est donc dû uniquement à l'effet gravitaire, l'effet visqueux est négligeable. Pour  $8 < z_0 < 18$  mm, l'écart entre l'évolution purement hydrostatique de  $R(z_f)$  et l'évolution incluant l'effet visqueux augmente progressivement jusqu'au décrochage à  $z_0 \approx 18$  mm. L'effet visqueux devient plus important et contribue à l'amincissement des films. Cela



s'explique comme suit. Premièrement, on note que le taux d'évaporation est essentiellement constant quand  $z_0 < 18$  mm (voir Figure 3.1). Au tout début de l'évaporation, la section de passage des films, qui varie en  $R^2$ , est grande. Par conséquent, la vitesse de l'écoulement est faible et le frottement visqueux est négligeable. Ensuite, quand les films se sont allongés, leur section de passage diminue, la vitesse de l'écoulement augmente, le frottement visqueux n'est plus négligeable et il contribue à l'amincissement des films. Un autre moyen de se rendre compte de l'apparition de l'effet visqueux quand le film s'amincit est de réécrire l'équation 3.1 :

$$\frac{dp_l}{dz} = \rho_l g + \frac{\beta \mu_l |q|}{\rho_l \lambda R^4}. \quad (3.10)$$

Dans l'équation 3.10, le premier terme du membre de droite correspond au gradient de pression hydrostatique, le second terme correspond au gradient de pression dû au frottement visqueux. Il évolue en  $R^{-4}$ , d'où l'apparition de l'effet visqueux une fois que l'épaisseur de film est suffisamment faible.

L'amincissement des films est moindre quand  $z_0 > 18$  mm, i.e. après que les films ont décrochés et que leurs sommets se soient éloignés du sommet du tube. A cause de la résistance diffusive additionnelle entre les sommets des films et le sommet du tube, le taux d'évaporation diminue et le débit liquide des films également. En conséquence, le gradient de pression, généré par effet visqueux, diminue (voir équation 3.10) et l'écart entre le modèle purement hydrostatique et le modèle incluant les effets visqueux diminue également.

Le modèle utilisé ici est donc cohérent avec l'analyse qualitative des données expérimentales. Cependant, ce modèle ne prédit pas le décrochage des films qui se traduit par un assèchement du sommet des films, c'est à dire :  $e(z_f) = 0$  ou encore  $R(z_f) = 0$ . Ceci provient certainement des hypothèses trop restrictives employées. En particulier, la région du sommet des films est modélisée comme une discontinuité entre le film et la zone sèche qui se développe après décrochage. Un modèle plus perfectionné pourrait prendre en compte la courbure de l'interface liquide-vapeur contenue dans le plan parallèle à l'axe du tube. Le transport diffusif de la vapeur dans la région du sommet du film ainsi que les variations de température induites par l'évaporation devraient également être pris en compte. Par exemple, il est montré par Buffone & Sefiane (2004) que des recirculations de liquide, induites par l'effet Marangoni, existent sous le ménisque dans un tube circulaire. Dans notre cas, un effet Marangoni existe certainement en sommet de film et pourrait affecter les transferts dans la région du sommet des films. Cependant, l'impact d'un tel effet Marangoni sur le taux d'évaporation, en terme quantitatif, est difficile à évaluer.

Par ailleurs, contrairement à l'hypothèse qui est faite dans le modèle présenté, les coins des capillaires utilisés ne sont pas parfaits mais exhibent un degré d'arrondi. Cet arrondi interne fournit une limite inférieure physique au rayon de courbure en sommet de film. Prendre en compte l'arrondi interne rend le modèle plus compliqué car la résistance hydraulique n'est plus constante le long du film.

Au Chapitre 4, le modèle hydrodynamique des films sera amélioré en prenant en compte l'arrondi interne ainsi que le transport diffusif de la vapeur dans la région du sommet des films. L'influence des autres effets mentionnés ci-dessus sera discutée.

### 3.4 Conclusion

Les techniques expérimentales utilisées, visualisation par ombroscopie et thermographie infra-rouge, permettent de caractériser l'effet des films liquides et de rendre compte de la phénoménologie particulière de l'évaporation en tube capillaire carré. En comparant l'évaporation en capillaire carré avec celle en capillaire circulaire, on remarque que l'évaporation est bien plus rapide en capillaire carré. Ceci est dû au pompage capillaire par les films liquides. La phénoménologie de l'évaporation en capillaire carré dépend de l'orientation du tube. Quand le capillaire est en position verticale, un décrochage des films est observé au bout d'un moment alors que quand il est maintenu à l'horizontale, les films restent toujours connectés au sommet du tube. L'amincissement des films, dans le cas vertical, est dû uniquement à la gravité quand l'épaisseur des films est encore importante, puis quand elle devient plus faible, le frottement visqueux amincit alors les films jusqu'au décrochage. Après le décrochage des films, le taux d'évaporation diminue, l'effet visqueux est alors moins important et l'épaisseur des films est contrôlée par la gravité uniquement. Pour le cas horizontal, l'amincissement des films ne peut être dû qu'à l'effet visqueux. En utilisant le modèle hydrodynamique on prédit dans ce cas un très faible amincissement des films, en accord avec les observations expérimentales. Au chapitre suivant, la phénoménologie observée est analysée plus en détail, pour d'autres liquides présentant des viscosités et des volatilités différentes et en utilisant la mesure de l'épaisseur de film.

# Chapitre 4

## Cinétique d'évaporation

Dans ce Chapitre, la phénoménologie décrite au chapitre précédent est analysée plus en détail. Les résultats d'expériences d'évaporation en capillaire carré, faisant intervenir plusieurs liquides, plusieurs tailles et orientations de capillaire sont exploités. Les techniques expérimentales de mesure utilisées sont les mêmes qu'au chapitre précédent, visualisation du ménisque principal par ombroscopie et thermographie infra-rouge, avec l'utilisation additionnelle de la mesure de l'épaisseur de film. On commencera par montrer qu'il existe une analogie entre l'évaporation en tube capillaire carré et le séchage des milieux poreux capillaires, ce qui permettra d'identifier trois principales phases lors de l'évaporation en capillaire carré. Chacune de ces phases ainsi que les transitions correspondantes seront analysées, en utilisant les différentes techniques de mesure et de visualisation. Parallèlement à cette étude expérimentale, le phénomène observé a été simulé numériquement. Les résultats de cette simulation permettront d'appuyer l'analyse issue de l'étude expérimentale. Au final, on montre que le phénomène d'évaporation étudié peut être décrit et prédit par une analyse relativement simple du transfert de masse dans le système.

### 4.1 Identification des trois phases de séchage

Au Chapitre précédent, concernant l'évaporation en capillaire carré en position verticale, nous avons vu que le taux d'évaporation est tout d'abord élevé avant de diminuer sensiblement après le décrochage des films. Cette cinétique d'évaporation peut être décrite plus précisément en traçant le taux d'évaporation en fonction de la position du ménisque principal, voir Figure 4.1. Le calcul de  $E^*$  est réalisé en utilisant la procédure d'ajustement détaillée à la sous-section 2.3.2. On observe bien que le taux d'évaporation est élevé au début de l'évaporation, puis, pour une certaine valeur de  $z_0$ , qui est proche de celle correspondante au décrochage observé par thermographie infra-rouge (environ 18 mm), le taux d'évaporation diminue : la décroissance de  $E^*$  est tout d'abord rapide puis elle devient moins prononcée. Ce type de courbe a été obtenu pour l'hexane, l'heptane

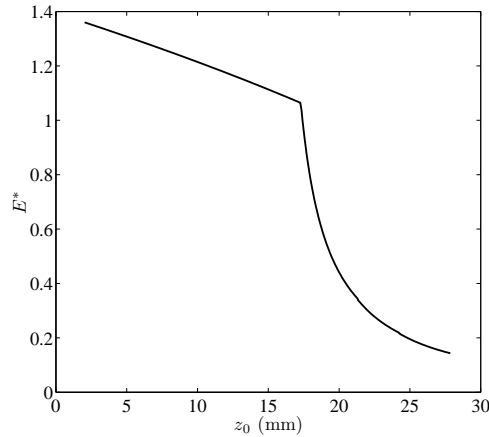


FIG. 4.1 – Taux d'évaporation adimensionné,  $E^*$ , calculé selon la procédure d'ajustement détaillée au §2.3.2, en fonction de la position du ménisque principal,  $z_0$ , pour une évaporation d'hexane dans un capillaire carré de 1 mm maintenu en position verticale.

et le 2-propanol en capillaire de 1 mm et de 0,4 mm maintenus en position verticale, voir Figures 4.14b à 4.19b (pour faciliter la lecture, on a placé ces figures à la fin de ce chapitre). Pour tous les cas expérimentaux, la courbe  $E^* = f(z_0)$  a toujours la même allure caractéristique. Étonnamment, cette cinétique d'évaporation ressemble à la cinétique de séchage d'un milieu poreux capillaire qui est caractérisée par ce qu'on appelle une courbe de séchage, i.e. le tracé du taux d'évaporation, adimensionné par sa valeur initiale, en fonction de la saturation en liquide du milieu poreux (volume de liquide / volume de liquide initial). Une courbe de séchage type est représentée sur la Figure 4.2a. La courbe de séchage d'un tube capillaire carré est tracée sur la Figure 4.2b, avec en abscisse la saturation en liquide dans le tube capillaire définie ainsi :  $Sat = (z_{0max} - z_0)/z_{0max}$ , où  $z_{0max}$  est la position finale du ménisque principal lors de l'expérience. Le volume des films liquides est négligé car il ne représente qu'une très petite partie du volume de liquide (la section de passage des films liquides,  $\lambda R^2$ , vaut au maximum 1,5% de la section de passage du tube qui vaut  $\approx d^2$ ). La ressemblance entre ces deux courbes de séchage nous permet d'étudier la cinétique d'évaporation (ou de séchage) d'un capillaire carré par analogie avec l'étude du séchage des milieux poreux capillaires.

Par définition, dans un milieu poreux capillaire, la taille moyenne des pores est supérieure au micron, si bien que les phénomènes d'adsorption ou de modification des équilibres thermodynamiques par la courbure des interfaces (effet Kelvin) peuvent être négligés. Les transferts sont donc contrôlés uniquement par les forces capillaire, gravitaire et de viscosité, comme dans le cadre de cette étude. Habituellement, dans l'étude du séchage des milieux poreux capillaires, la cinétique est décomposée en trois phases : "phase à taux de séchage constant" (*constant rate period*, CRP), "phase à taux de séchage décroissant" (*falling rate period*, FRP)

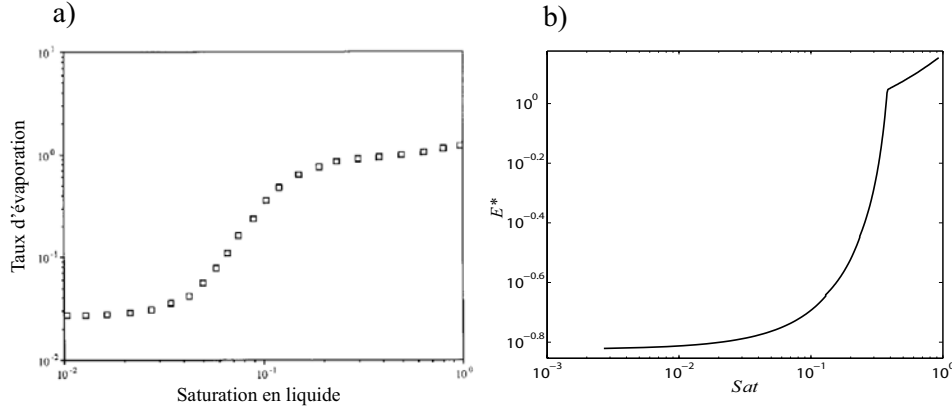


FIG. 4.2 – a) courbe de séchage d'un milieu poreux capillaire, adaptée de Coussot (2000). b) courbe de séchage d'un capillaire carré.

et “phase à front reculant” (*receding front period*, RFP). Pendant la CRP, du liquide est transporté jusqu'à la surface du poreux par pompage capillaire, le taux d'évaporation est pratiquement constant et est contrôlé par le transfert externe (transport de la la vapeur dans l'air extérieur). Pendant la FRP, le liquide est toujours transporté jusqu'à la surface du poreux mais avec un débit plus faible que la demande externe. En conséquence, le taux d'évaporation diminue. Durant la dernière période, la RFP, le liquide n'est plus transporté jusqu'à la surface du poreux, le front d'évaporation recule dans le poreux et le taux d'évaporation diminue lentement, Coussot (2000).

En s'appuyant sur la phénoménologie du séchage des milieux poreux capillaires, les trois principales phases de séchage, CRP, FRP et RFP, sont identifiables sur le tracé  $E^* = f(z_0)$  d'un capillaire carré, voir Figure 4.3.

Avant de commencer l'analyse de chacune des principales phases d'évaporation, la simulation numérique des expériences d'évaporation en capillaire est présentée.

## 4.2 Simulation numérique des expériences d'évaporation

Parallèlement à l'étude expérimentale, la simulation numérique du transport de la vapeur dans la phase gaz a été réalisé par Sandrine Geoffroy, Maître de Conférences à l'INSA de Toulouse. L'idée est de simuler numériquement les expériences d'évaporation en capillaires carrés, de manière simplifiée. Les résultats de cette étude numérique vont permettre d'appuyer l'analyse des résultats expérimentaux.

Le problème de diffusion stationnaire 3D de la vapeur dans la phase gaz de notre système est résolu numériquement. Le mélange gazeux est supposé dilué, ce

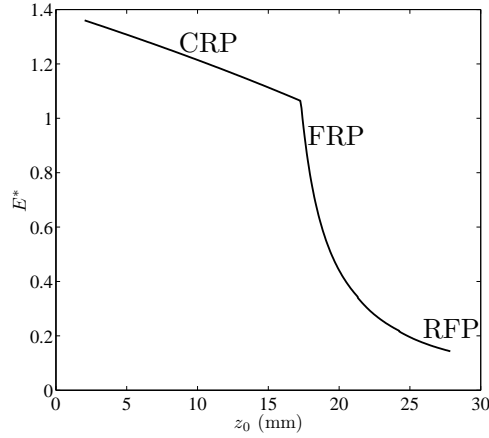
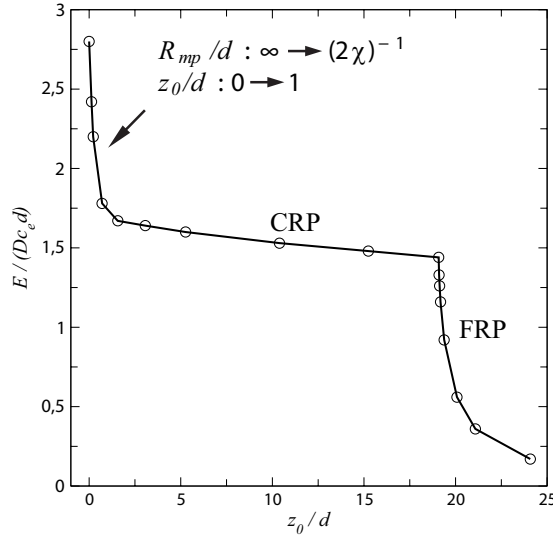


FIG. 4.3 – Tracé  $E^* = f(z_0)$  type pour un capillaire carré avec identification des 3 principales phases d'évaporation.

qui simplifie le problème, car il y a alors qu'une seule équation à résoudre,  $\Delta x = 0$ , où  $x$  est la fraction molaire de la vapeur dans la phase gaz. Afin de simuler une atmosphère stagnante et infinie, comme dans les expériences, la condition limite à l'infini,  $x = 0$ , est appliquée sur la surface d'une sphère centrée au sommet du capillaire et de rayon suffisamment grand pour que le résultat du calcul ait convergé (c'est à dire que le résultat est indépendant de la taille de la sphère considérée). En pratique, la convergence est obtenue à partir d'un diamètre de  $5d$ . Les films liquides sont modélisés avec un modèle prenant en compte uniquement les effets capillaire et gravitaire (l'effet visqueux est négligé). Cette modélisation des films est similaire à celle développée au §2.3.3 mais cette fois la courbure longitudinale est prise en compte. La condition limite  $x = x_e$  est imposée à la surface du film. Des informations supplémentaires sur cette étude numérique sont disponibles dans l'annexe C.

Une évaporation d'heptane en capillaire carré de 1 mm (Vitrocom) placé en position verticale est simulée. La géométrie du capillaire est prise en compte (épaisseur de paroi et arrondi interne). Avant décrochage, pour plusieurs positions de ménisque principal, la forme des films, amincis par gravité, est calculée et le champ de concentration est obtenu en résolvant  $\Delta x = 0$  dans la phase gaz. On fait de même après décrochage, pour plusieurs positions du sommet des films (la longueur des films est alors constante). Le résultat de l'ensemble de ces calculs est représenté par la courbe d'évaporation,  $E^* = f(z_0)$ , sur la Figure 4.4. On retrouve bien l'allure de la courbe d'évaporation obtenue expérimentalement. On peut donc identifier, sur cette courbe obtenue numériquement, les trois principales périodes d'évaporation.

Sur la Figure 4.4, en début d'évaporation, pour  $0 < z_0/d < 1$ , on observe une forte diminution du taux d'évaporation. Il s'agit de la toute première période d'évaporation. Quand le capillaire est rempli,  $z_0 = 0$ , l'interface liquide-vapeur est

FIG. 4.4 –  $E^*$  en fonction de  $z_0$ , issu de la simulation numérique.

plane, le saut de pression capillaire est donc nul ( $R_{mp} = \infty$ ). La surface d'échange est grande ( $\approx d^2$ ) ce qui engendre un taux d'évaporation élevé,  $E^* \approx 2,8$ . Quand le ménisque commence à s'enfoncer dans le capillaire,  $E^*$  décroît bien que la surface d'échange totale augmente. En effet, la surface d'échange "efficace" de l'interface liquide-vapeur, i.e. la partie de l'interface qui deviendra le sommet des films quand ils seront développés, diminue. C'est cette surface d'échange efficace qui est exposée à l'air sec ambiant, et non pas le fond du ménisque principal. Le ménisque principal se "creuse" et son rayon de courbure tend vers sa valeur d'équilibre statique,  $d/(2\chi)$ . La CRP est rejointe à partir de  $z_0 \approx 1d$ , valeur à partir de laquelle les films peuvent être considérés comme étant "développés" et la phase gaz dans le capillaire, entre les films liquides, essentiellement saturée en vapeur.

Cette première phase n'apparaît pas sur les courbes  $E^* f(z_0)$  expérimentales car les mesures débutent pour une position de ménisque principal de au moins  $2d$  à l'intérieur du tube. Expérimentalement il y a deux difficultés principales pour faire des mesures pendant cette première phase. Premièrement, il est difficile d'obtenir une interface liquide-vapeur plane, tout en étant sûr que le liquide ne s'étale pas sur le sommet du tube. Deuxièmement, le taux d'évaporation doit être mesuré autrement que par la formule 2.1 car il y a changement de phase au ménisque principal et car son rayon de courbure n'est pas constant. Une autre manière de procéder est de mesurer le taux d'évaporation en le contre-balançant par un débit liquide connu fourni par le pousse-seringue. La position du ménisque principal est ainsi stabilisée et on mesure directement  $E^*$  et  $z_0$ . Cette technique a été tentée et quelques difficultés ont été rencontrées pour stabiliser précisément  $z_0$  à cause, notamment, de l'influence de la climatisation. Cependant, pour des  $z_0$

d'environ  $0,5d$ , les valeurs mesurées du taux d'évaporation sont élevées et proches de celles obtenues numériquement.

Cette première phase, très courte, est cependant anecdotique par rapport à la durée des autres principales périodes. Dans la suite, les trois principales phases sont analysées à partir des mesures expérimentales. Les résultats de la simulation numérique nous aideront à éclaircir certains points.

## 4.3 Phase à taux de séchage constant : CRP

### 4.3.1 Amincissement des films liquides

Au Chapitre 3, on a montré que l'amincissement des films est dû à l'effet conjoint de la gravité et du frottement visqueux en utilisant un modèle de l'hydrodynamique du film. Ici, l'épaisseur de film est directement mesurée à  $z = 1d$  du sommet du capillaire, en utilisant la technique détaillée dans le §2.3.3. L'épaisseur de film relative mesurée,  $e/e_0$ , est tracée en fonction de  $z_0$  pour chaque cas expérimental sur les Figures 4.14c à 4.19c. Sur ces figures, l'épaisseur prédite par l'analyse hydrostatique, qui néglige l'effet visqueux (voir équation 2.10), est également tracée. L'instant décrochage est connu en utilisant la visualisation des films comme détaillée dans le §2.3.3, et il est matérialisé sur chacune des courbes des Figures 4.14 à 4.19 par deux segments noirs verticaux (premier et dernier décrochages observés).

Pour tous les liquides s'évaporant dans des capillaires carrés de 0,4 mm, l'épaisseur relative issue de l'analyse hydrostatique prédit bien l'épaisseur relative mesurée en début d'évaporation, jusqu'à  $e/e_0 \approx 0,7$ . Ensuite, pour  $e/e_0 < 0,7$  jusqu'au décrochage, l'épaisseur mesurée est inférieure à l'épaisseur prédite par l'analyse hydrostatique. On observe expérimentalement ce qui est annoncé théoriquement au Chapitre 2 : en début d'évaporation l'amincissement est dû uniquement à l'effet de gravité, puis une fois que les films sont suffisamment fins l'effet visqueux n'est plus négligeable et tend à amincir les films. En capillaire de 1 mm<sup>1</sup>, l'épaisseur relative issue de l'analyse hydrostatique prédit bien l'épaisseur relative mesurée pendant presque tout le temps où les films sont connectés au sommet du capillaire. L'amincissement des films est donc dû uniquement à la gravité pendant plus longtemps que dans le cas des capillaires de 0,4 mm (comparer par exemple les Figures 4.15c et 4.14c). Cela est dû à l'effet de gravité qui est plus important dans le capillaire de 1 mm que dans celui de 0,4 mm ( $Bo \propto d^2$ ) tandis que l'effet visqueux est moins important dans le capillaire de 1 mm car l'épaisseur des films y est plus grande. Dans le capillaire de 1 mm, l'effet visqueux apparaît une fois que les films ont été suffisamment amincis par gravité. On verra au chapitre suivant qu'un modèle de l'hydrodynamique du film amélioré, par rapport à celui prédit au Chapitre 2, prédit correctement l'amincissement des films.

---

<sup>1</sup>à l'exception du cas hexane  $d = 1$  mm qui sera analysé au chapitre suivant.



Dans le paragraphe suivant la variation du taux d'évaporation pendant l'amin-  
cissement des films est discutée.

### 4.3.2 Variation du taux d'évaporation : écrantage par la diffusion en phase gazeuse

La phase à taux de séchage constant est appelée ainsi car, sur le tracé  $z_0 = f(t)$  (ou masse de liquide =  $f(t)$  pour un milieu poreux), la position du ménisque principal, ou la masse de liquide, semble évoluer linéairement avec le temps pendant cette phase, voir Figures 4.14a à 4.19a. En réalité, sur la courbe d'évaporation,  $E^* = f(z_0)$ , le taux d'évaporation diminue légèrement pendant cette phase, voir Figures 4.14b à 4.19b. Cela est également observé lors du séchage d'un milieu poreux capillaire, voir Figure 4.2a. Cette diminution s'explique ici par l'amincissement des films liquides.

Dans notre cas, la vapeur est transportée par diffusion dans la phase gaz stagnante infinie (la taille du capillaire est négligeable devant les dimensions de l'enceinte). Comme représenté sur la Figure 4.5, dans le capillaire, la phase gaz est saturée en vapeur, à cause du confinement de la géométrie, sauf à proximité du sommet du capillaire. L'amincissement des films engendre une augmentation du volume de la phase gaz non saturée en vapeur à l'intérieur du capillaire. Le "front" de la phase gaz saturée recule dans le capillaire, il est donc moins exposé à l'air extérieur. Le transport de la vapeur est donc ralenti et le taux d'évaporation diminue. Cependant, cet effet doit être relativement faible car on remarque que,

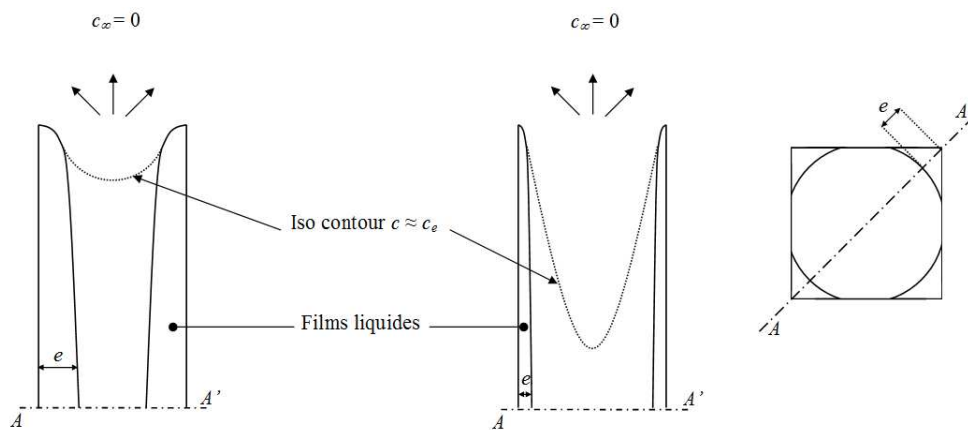


FIG. 4.5 – Schéma explicatif de la diminution du taux d'évaporation pendant la CRP. Les dimensions sont arbitraires, en particulier la manière dont l'iso contour  $c \approx c_e$  évolue est très exagérée.

pendant que les films s'assèchent, le taux d'évaporation ne diminue en moyenne que de 13% entre le premier point de mesure et l'instant du décrochage, voir Figures 4.14d à 4.19d où  $E^* = f(e/e_0)$  est tracé. Durant cette première phase, le

taux d'évaporation dépend donc faiblement de la répartition des phases au sommet du capillaire. Cette faible diminution du taux d'évaporation est due à l'effet d'écrantage par diffusion dans la phase gazeuse. En réalité, une grande partie de l'interface liquide-vapeur est "écrantée" et n'est donc pas "active" du point de vue de l'évaporation. Seule la partie supérieure de l'interface est active. Dans le paragraphe suivant, les taux d'évaporation adimensionnés mesurés pendant toutes les expériences présentées et leurs diminutions, en début d'évaporation, sont comparées.

### 4.3.3 Sur la valeur de $E^*$ pendant la CRP

Nous venons de voir que la faible diminution du taux d'évaporation est due à l'amincissement des films. Sur la Figure 4.6a,  $E^* = f(e/e_0)$  est tracée pour tous les cas expérimentaux et le cas numérique. En théorie, les tracés de  $E^* =$

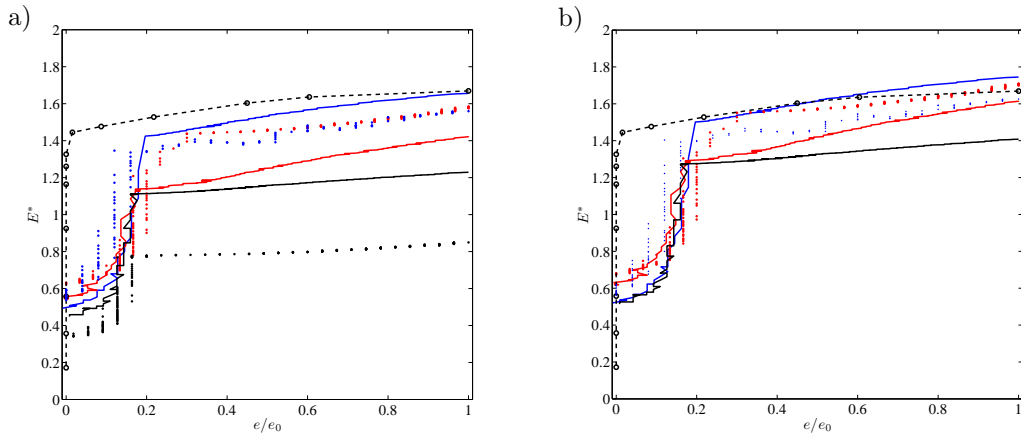


FIG. 4.6 – Taux d'évaporation adimensionné  $E^*$  en fonction de l'épaisseur relative des films liquides  $e/e_0$  mesurée à  $z = 1d$ . a) Refroidissement et effet convectif non pris en compte. b) Refroidissement et effet convectif pris en compte. Ligne bleue : heptane  $d = 1$  mm. Pointillés bleus : heptane  $d = 0,4$  mm. Ligne noire : 2-propanol  $d = 1$  mm. Pointillés noirs : 2-propanol  $d = 0,4$  mm. Ligne rouge : hexane  $d = 1$  mm. Pointillés rouges : hexane  $d = 0,4$  mm. Pointillés noirs avec cercles : simulation numérique. Lors des expériences les tubes étaient en position verticale.

$f(e/e_0)$  de tous les cas expérimentaux devraient se superposer. On remarque tout d'abord que le cas 2-propanol  $d = 0,4$  mm est très éloigné des autres courbes. Ce cas marginal, que nous ne savons pas expliquer, ne sera pas considéré dans la suite. La dispersion (écart type / moyenne) entre les autres courbes est de 11% pour une épaisseur relative de 0,5, la moyenne valant 1,36. On va voir que la dispersion du taux d'évaporation adimensionné mesuré peut être diminuée à l'aide de considérations sur le phénomène d'évaporation pendant nos expériences qui aboutissent à modifier la valeur du taux d'évaporation de référence.

	Hexane	Heptane	2-propanol
Fraction molaire d'équilibre de la vapeur $x_e$	0,187	0,0558	0,0543
$x_e^{-1}\ln(1/(1-x_e))$	1,107	1,029	1,028

TAB. 4.1 – Fraction molaire d'équilibre de la vapeur des liquides utilisés à  $T = 23,5$  °C et valeurs du terme prenant en compte l'effet convectif par analogie avec la loi de Stefan,  $x_e^{-1}\ln(1/(1-x_e))$ .

Pour calculer  $E^*$ , le taux d'évaporation  $E$  est adimensionné par  $E_{ref}$  qui correspond au taux d'évaporation de référence adapté à une situation où le mélange gazeux est dilué, i.e. où les liquides sont très peu volatils ( $x_e \ll 1$ ). Plus précisément,  $E_{ref}$  correspond donc au taux d'évaporation maximal que l'on obtiendrait si, sous l'hypothèse de mélange gazeux dilué, la longueur caractéristique sur laquelle la vapeur est transportée était  $d$ . Dans nos expériences, les liquides utilisés sont trop volatils (voir tableau 4.1) pour pouvoir considérer le mélange gazeux comme étant dilué. La physique de l'évaporation pendant nos expériences est en fait plus complexe que celle en mélange gazeux dilué, les mécanismes de transport de la matière et de l'énergie étant couplés. Il convient alors d'utiliser un autre taux d'évaporation de référence, plus adapté à notre situation.

Commençons par considérer le mécanisme du transfert de masse indépendamment des autres mécanismes de transport. Quand un liquide volatil, ne respectant pas l'hypothèse de mélange dilué, s'évapore dans une atmosphère stagnante, le transport de la vapeur par diffusion dans la phase gaz induit un mouvement convectif, Bird *et al.* (2002). Il existe une solution analytique unidimensionnelle dans ce cas, connue sous le nom de loi de Stefan. Elle permet, comme nous l'avons vu au Chapitre 2, de prédire la cinétique d'évaporation dans un capillaire circulaire mais également de mesurer les coefficients de diffusion d'espèces relativement volatiles, Abraham & Bean (1989). Selon la loi de Stefan, le débit molaire de la vapeur  $N$  (voir Chapitre 1) s'exprime comme suit :

$$N = \xi D d \ln \left( \frac{1}{1 - x_e} \right), \quad (4.1)$$

où  $\xi = p_a/(RT) = c_e/(x_e M_v)$  est la densité molaire du mélange gazeux,  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $M_v$  la masse molaire de l'espèce volatile. En multipliant l'équation 4.1 par la masse molaire de l'espèce volatile, on obtient l'expression d'un taux d'évaporation de référence adapté à notre situation d'évaporation vis-à-vis du transfert de masse :

$$E_{ref} = c_e D d \frac{\ln(1/(1-x_e))}{x_e}. \quad (4.2)$$

Dans cette dernière expression, le taux d'évaporation de référence adapté aux liquides très peu volatils (i.e. le terme  $c_e D d$ ) est multiplié par le terme  $x_e^{-1}\ln(1/(1-x_e))$ .

	Refroidissement $\Delta T$ (°C)	Puissance (mW)
Heptane $d = 1$ mm	1,5	0,95
Heptane $d = 0,4$ mm	1,3	0,42
2-propanol $d = 1$ mm	2,5	1,16
2-propanol $d = 0,4$ mm	0,6	0,32
Hexane $d = 1$ mm	4,5	2,52
Hexane $d = 0,4$ mm	3,5	1,19

TAB. 4.2 – Refroidissements maximaux,  $\Delta T = T_a - T_{min}$ , mesurés par thermographie infra rouge et puissance consommée par le changement de phase liquide-vapeur associé.

$x_e$ )) qui traduit la prise en compte de l'effet convectif par analogie avec la loi de Stefan. Dans le tableau 4.1, les valeurs de  $x_e^{-1} \ln(1/(1 - x_e))$  pour les trois liquides utilisés sont fournies. Ce terme est supérieur à 1 et est d'autant plus grand que  $x_e$  est élevé. On notera que l'équation 4.2 diverge quand  $x_e \rightarrow 1$ . En réalité, pour les liquides très volatils (ou des systèmes diphasiques à une seule espèce), pour lesquels  $x_e \rightarrow 1$ , le changement de phase liquide-vapeur n'est plus contrôlé par le gradient de concentration de la vapeur dans la phase gaz mais par le gradient de pression totale.

Dans nos expériences, où l'évaporation du liquide est limitée par la diffusion de la vapeur dans la phase gaz, le changement de phase liquide-vapeur induit tout de même un léger refroidissement. Dans la tableau 4.2, les refroidissements moyens mesurés par thermographie infra-rouge pendant la CRP sont fournis pour les différents cas expérimentaux. Dans ce tableau figure également la puissance consommée par le changement de phase liquide-vapeur, que l'on calcule en multipliant le taux d'évaporation (en kg/s) moyen mesuré pendant la CRP à la chaleur latente de vaporisation. On constate alors que la hiérarchie des refroidissements correspond bien à la hiérarchie des puissances consommées par l'évaporation.

Comme montré au chapitre précédent, le refroidissement est localisé au sommet des films liquides, là où l'évaporation se produit. Le taux d'évaporation de référence doit donc être évalué à la température du sommet des films,  $T_a - \Delta T$  ( $\Delta T = T_a - T_{min}$ ) et non pas à  $T_a$  comme c'est le cas pour le calcul de  $E^*$  qui est tracé sur la Figure 4.6. L'équation d'Antoine, dont les coefficients pour chaque liquide sont fournis dans la littérature, est utilisée pour calculer  $c_e(T_a - \Delta T)$ . La dépendance du coefficient de diffusion à la température est également prise en compte,  $D(T_a - \Delta T)$  est calculé en supposant que le coefficient de diffusion évolue linéairement avec  $T^{3/2}$ , en s'inspirant de la relation de Chapman Enskog et en utilisant la valeur de référence de  $D(T_a = 23, 5^\circ\text{C})$  fournie dans le tableau 2.3. La dépendance du préfacteur de la relation de Chapman Enskog à la température est négligée étant donnés les faibles refroidissements en présence, voir Bird *et al.* (2002).

En prenant en compte l'effet convectif et le refroidissement induit par l'évapor-

Ecart à $E_{ref}$ (dilué)	Convection	Refroidissement	Convection et refroidissement
2-propanol $d = 1$ mm	2,8%	-14,6%	-12,7%
2-propanol $d = 0,4$ mm	2,8%	-3,7%	-1,12%
Heptane $d = 1$ mm	2,9%	-7,6%	-5,1%
Heptane $d = 0,4$ mm	2,9%	-6,6%	-4,1%
Hexane $d = 1$ mm	10,7%	-18,8%	-12%
Hexane $d = 0,4$ mm	10,7%	-15%	-7,3%

TAB. 4.3 – Comparaison entre l’effet convectif et l’effet du refroidissement sur le transfert de masse pendant la CRP.

ation comme indiqué ci-dessus, le nouveau tracé de  $E^* = f(e/e_0)$  pour tous les cas expérimentaux (en excluant le cas 2-propanol  $d = 0,4$  mm) est représenté sur la Figure 4.6b. La dispersion est désormais de 8% à une épaisseur relative de film de 0,5. La dispersion a diminué de seulement 3% en prenant en compte ces deux effets mais la valeur moyenne est maintenant de 1,49 à une épaisseur relative de film de 0,5. Il est alors intéressant de savoir si l’écart entre  $E^*$  calculé en prenant en compte l’effet convectif et le refroidissement et  $E^*$  calculé en supposant le mélange gazeux dilué est principalement dû à l’effet du refroidissement ou à l’effet convectif pour chacun des cas expérimentaux. Pour cela, on peut comparer les valeurs de  $E_{ref}$  utilisées pour le calcul de  $E^*$ , voir tableau 4.3. En capillaire de 1 mm, l’effet du refroidissement est prépondérant devant l’effet convectif. En capillaire de 0,4 mm, comme l’effet convectif ne dépend pas de la taille du capillaire et que le refroidissement est moindre, par rapport à celui en capillaire de 1 mm, l’effet du refroidissement est moins prépondérant. Globalement, le fait que l’on obtienne une valeur moyenne de  $E^*$ , en prenant en compte l’effet convectif et l’effet du refroidissement, supérieure à celle en considérant le mélange gazeux dilué provient essentiellement de l’effet du refroidissement.

Sur la Figure 4.6b,  $E^* = f(e/e_0)$  issu de la simulation numérique est également tracé<sup>2</sup>. Dans la simulation numérique, le mélange gazeux est supposé dilué,  $E^*$  est donc adimensionné par le taux de référence adapté dans ce cas :  $E_{ref} = c_e D d$ . Le tracé issu de la simulation numérique passe dans le faisceau des courbes expérimentales, à une épaisseur de film de 0,5, l’écart entre la valeur de  $E^*$  numérique et la valeur moyenne expérimentale est de 7%. Ce faible écart entre la simulation numérique, supposant un mélange gazeux dilué, et les expériences est en accord avec le fait que l’effet du refroidissement est prépondérant devant l’effet convectif.

<sup>2</sup>On remarque que l’épaisseur relative des films à la fin de la CRP est beaucoup plus faible dans le cas numérique que les cas expérimentaux. Cela vient du fait qu’au décrochage, la longueur des films simulée est plus grande que la longueur des films mesurés expérimentalement. En effet, dans la simulation numérique l’effet visqueux qui tend à amincir les films et donc à limiter leur longueur n’est pas pris en compte. Au décrochage, les films simulés étant plus longs, leur épaisseur à  $1d$  du sommet du capillaire est donc inférieure à celle mesurée lors des expériences.

On notera également que cet écart est proche du taux de reproductibilité moyen sur la mesure de  $E$  pendant la CRP qui est de 6,8%, voir annexe A.

La convection naturelle, induite par le refroidissement de l'air, peut également influencer les transferts et donc le taux d'évaporation. Intuitivement, on peut penser que la convection naturelle aurait tendance à améliorer le transfert de masse et on devrait donc mesurer un taux d'évaporation plus grand que celui calculé par la simulation numérique. Cependant, étant donné le faible écart entre simulation et expériences (7%), il semblerait que l'effet de la convection naturelle soit négligeable. Le transport de la vapeur est donc principalement réalisé par diffusion.

Il est à noter que le refroidissement n'est significatif que pendant la CRP où le taux d'évaporation est élevé, comme nous l'avons vu au Chapitre 3. Il ne sera donc pas pris en compte dans la suite où la FRP et la RFP sont étudiées. L'effet convectif, n'engendrant qu'une faible variation du taux d'évaporation de référence pour la plupart des liquides utilisés, sera également négligé dans la suite.

La CRP est donc maintenant bien caractérisée, reste à déterminer dans quelles conditions elle se termine. Dans l'étude du séchage des milieux poreux capillaires, la fin de la CRP est atteinte quand le taux d'évaporation commence à diminuer de façon significative. Comme on peut le voir sur la Figure 4.2a, cet instant est "diffus" pour un milieux poreux mais peut être très bien identifié pour un tube capillaire carré en utilisant la procédure d'ajustement détaillée au §2.3.2, voir les Figures 4.14b à 4.19b où  $E^* = f(z_0)$  est tracée. Dans la suite la transition CRP-FRP est analysée en utilisant la visualisation des films et la simulation numérique.

## 4.4 Transition CRP-FRP

Comme suggéré au Chapitre 2, le taux d'évaporation diminue après le décrochage des films à cause de l'éloignement des sommets des films du sommet du capillaire qui engendre ainsi une résistance diffusive additionnelle. La visualisation des films, au sommet du capillaire, permet de connaître le moment du décrochage. La question est alors de déterminer si l'instant de la transition CRP-FRP, mesuré sur le tracé  $E^* = f(z_0)$ , correspond à l'instant du décrochage des films.

La difficulté principale pour répondre à cette question vient du fait que le décrochage, observé par visualisation des films en sommet de capillaire, peut être différentiel, c'est-à-dire que les films ne décrochent pas tous en même temps. L'instant du décrochage de chacun des films (ceux visibles sur les images à fort grossissement du sommet du tube) peut être déterminé relativement précisément en fonction de la qualité de la visualisation. Bien que les capillaires soient sélectionnés pour avoir un sommet plat et le plus exempt de rayures possibles, des défauts peuvent venir gêner la visualisation très près du sommet, ce qui peut rendre délicate la mesure de l'instant du décrochage. Pour l'ensemble des expé-

riences, la différence d'altitude maximale observée entre les sommets des films est toujours inférieure à la taille du capillaire  $d$ . Une explication du décrochage différentiel observé sera proposée au chapitre suivant.

Au vu des résultats expérimentaux, il semble que la transition entre CRP et FRP corresponde au décrochage des films puisque le premier décrochage est situé avant la chute brutale du taux d'évaporation pour quatre expériences sur six, voir Figures 4.14b à 4.19b. Pour les deux autres expériences (heptane  $d = 1$  mm et hexane  $d = 0,4$  mm) le premier décrochage observé est situé pendant la FRP, mais il est possible que le film non visualisé ait décroché pendant la CRP. Il est donc difficile d'être catégorique sur la correspondance exacte entre décrochage et transition CRP-FRP. Afin de lever ce doute les résultats de la simulation numérique sont analysés.

La transition CRP-FRP est plus facilement caractérisable en utilisant la simulation numérique car dans ce cas les coins décrochent simultanément. Ici, nous nous intéressons particulièrement au moment du décrochage, i.e. quand  $z_0 \approx L$  où  $L$  est l'extension maximale des films liquides simulés. Sur la Figure 4.7, la courbe d'évaporation  $E^* = f(z_0/d)$  issue de la simulation numérique est tracée, deux points sont particulièrement intéressants. Au point qui se situe juste avant le dé-

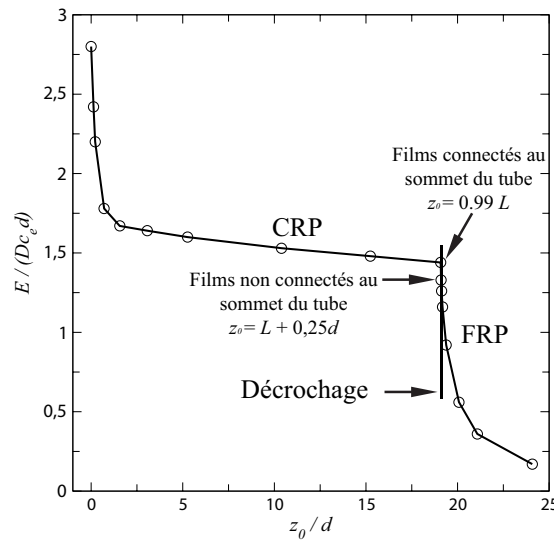


FIG. 4.7 –  $E^*$  en fonction de  $z_0$  issue de la simulation numérique.

crochage des films, pour  $z_0 = 0,99L$ , le taux d'évaporation est encore élevé, il n'a pas encore diminué significativement. Ce point fait donc partie de la CRP. Pour  $z_0 = L + 0,25d$ , juste après le décrochage, le taux d'évaporation est nettement plus faible. Ce point fait donc partie de la FRP. Sur la courbe  $E^* = f(z_0)$  issue de la simulation numérique, le décrochage apparaît comme un moment singulier à partir duquel le taux d'évaporation décroît brusquement. La simulation numérique vient donc conforter l'analyse issue des expériences : la transition CRP-FRP



correspond exactement au décrochage des films.

La transition CRP-FRP pour un capillaire carré est beaucoup plus “brusque” que pour un milieu poreux, voir Figure 4.2. Cette différence provient certainement du fait qu’à la surface d’un milieu poreux, par nature, les tailles de pores sont différentes. Par conséquent les ménisques ne décrochent pas tous au même moment. La transition CRP-FRP est donc plus diffuse sur la courbe de séchage.

La grande sensibilité du taux d’évaporation à la position du sommet des films quand ils commencent à s’éloigner dans le tube est analysée dans le paragraphe suivant.

## 4.5 Phase à taux de séchage décroissant : FRP

La diminution du taux d’évaporation après le décrochage des films s’explique par le simple fait que le sommet des films (zone où le changement de phase a principalement lieu) n’est plus exposé à l’air extérieur. Quand les films sont positionnés au sommet du tube, la zone “efficace” pour le transport par diffusion de l’espèce volatile se situe essentiellement au dessus du sommet du tube (à cause de l’effet d’écrantage). Quand les films ne sont plus connectés au sommet du tube, l’effet d’écrantage demeure, mais la vapeur doit diffuser sur la longueur qui sépare le sommet des films du sommet du tube avant d’aller diffuser dans l’air extérieur. C’est cette résistance diffusive supplémentaire qui est la cause de la diminution du taux d’évaporation.

En terme de hauteur de tube sec, on peut introduire, une longueur caractéristique du transfert externe  $\zeta$  et une longueur caractéristique du transfert interne  $z_f$  (voir Figure 4.8 où elles sont schématisées) telles que :

$$E = DS_t \frac{c_e - c_\infty}{\zeta + z_f}, \quad (4.3)$$

où  $S_t \approx d^2$  est la section du tube (l’arrondi interne est négligé ici) et  $c_\infty = 0$  la concentration massique en vapeur à l’infini. La somme de ces longueurs s’exprime simplement en fonction du taux d’évaporation adimensionné  $E^*$  :

$$\zeta + z_f = d/E^*. \quad (4.4)$$

### 4.5.1 Justification de la décroissance rapide de $E^*$ pendant la FRP

Pendant la CRP, les films sont connectés au sommet du tube, donc  $z_f = 0$ , la valeur de  $\zeta$  peut facilement être déterminée à partir de la mesure du taux d’évaporation,  $\zeta = d/E^*$ . Evidemment,  $\zeta$  n’est pas constant pendant la CRP,



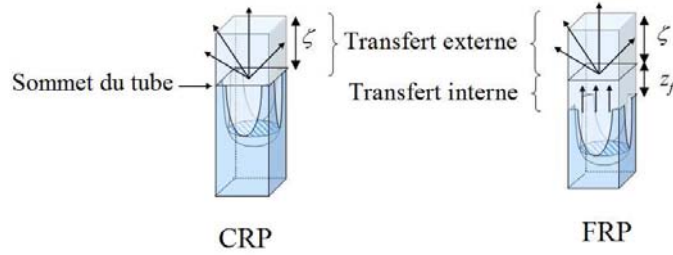


FIG. 4.8 – Représentation des longueurs caractéristiques du transfert externe  $\zeta$  et du transfert interne  $z_f$ .

elle augmente légèrement à cause de la diminution du taux d'évaporation. Au décrochage, la valeur moyenne de  $\zeta$  sur les six expériences présentées vaut  $0,8d$ . Le transfert externe de la vapeur s'effectue donc sur une longueur équivalente tube sec de l'ordre de la taille du capillaire. L'équation 4.4 peut se réécrire en prenant  $\zeta \approx d$  :

$$E^* \approx \frac{1}{1 + z_f/d}. \quad (4.5)$$

L'équation 4.5 est *a priori* valable pendant la FRP pour  $z_f > 0$ , et explique pourquoi le taux d'évaporation diminue de façon aussi brutale. En effet, le taux d'évaporation est très sensible à la position du sommet des films  $z_f$ . Quand le sommet des films a parcouru une taille de tube, le taux d'évaporation est approximativement divisé par deux par rapport à sa valeur en fin de CRP. Durant la FRP, les échelles caractéristiques du transfert externe et du transfert interne sont du même ordre. Ci-dessous, on confronte l'équation 4.4 à nos mesures afin de voir si elle prédit précisément la cinétique d'évaporation pendant la FRP.

#### 4.5.2 Comparaison avec la mesure de la position du sommet des films par thermographie infrarouge

L'équation 4.4 suggère que le taux d'évaporation ne dépend plus que de la position du sommet des films après le décrochage. Afin de vérifier cela,  $E^* = f(z_f)$  est tracé sur la Figure 4.9 pour plusieurs expériences, de deux manières : par mesure directe utilisant la thermographie infra-rouge et par l'application de la formule 4.4. L'origine de l'axe des abscisses est  $z_f/d = 1$ , car en dessous de cette valeur la mesure de  $z_f$  par thermographie infra-rouge est sujette à caution (voir §2.4.3).

L'accord entre mesures et prédiction de l'analyse des transferts externe et interne est bon. Ceci montre que l'effet d'écrantage par la phase gaz demeure après le décrochage des films et que la simple équation 4.4 prédit correctement la cinétique d'évaporation pendant la FRP. Par extension de cette simple analyse, la dernière période d'évaporation va pouvoir maintenant être caractérisée.

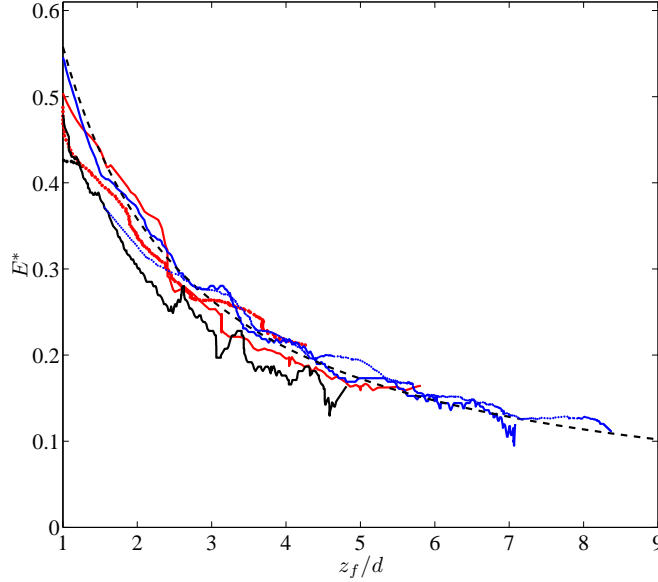


FIG. 4.9 –  $E^*$  en fonction de  $z_f/d$ . Ligne pointillée : formule 4.4 avec  $\zeta = 0,79d$  (moyenne sur les 5 expériences présentées sur cette courbe). Les autres courbes sont tracées en utilisant directement les mesures de  $E$  et de  $z_f$ . Ligne bleue : heptane  $d = 1$  mm. Ligne rouge : hexane  $d = 1$  mm. Ligne noire : 2-propanol  $d = 1$  mm. Pointillés bleus : heptane  $d = 0,4$  mm. Pointillés rouges : hexane  $d = 0,4$  mm. Pointillés noirs : 2-propanol  $d = 0,4$  mm, la mesure de  $z_f$  est dans ce cas limitée à cause du très faible refroidissement induit.

## 4.6 Phase de séchage à front reculant : RFP

Quand le sommet des films a suffisamment reculé dans le capillaire le transport de la vapeur est limité principalement par le transfert interne,  $z_f \gg \zeta$ . Le taux d'évaporation devrait alors être inversement proportionnel à  $z_f$ , l'équation 4.4 devenant :

$$E^* \approx \frac{d}{z_f}. \quad (4.6)$$

L'échelle caractéristique du transfert externe,  $\zeta$ , a été négligée devant  $z_f$  à juste titre puisqu'aux temps longs,  $\zeta$  devrait tendre vers sa valeur minimale ( $\approx 0,35d$  d'après la simulation numérique voir Figure 4.4) correspondant à la situation du tube rempli,  $z_0 = 0$ , car quand les films s'éloignent du sommet du tube le champ de concentration de la vapeur s'uniformise dans la section du sommet du tube comme quand l'interface liquide-vapeur est plane en sommet de tube.

L'équation 4.6 suggère qu'aux temps longs  $E^* \rightarrow 0$ . Dans cette limite, si un effet gravitaire existe ( $Bo > 0$ ), la longueur des films doit tendre vers sa valeur d'équilibre statique,  $L = z_0 - z_f \approx dBo^{-1}(r_0^{*-1} - 2\chi)$  (voir équation 2.10 en

	Bo	$L^{max} - L^{min}$ (mm)	$L_c$ (mm)
Heptane $d = 1$ mm	0,34	17,66 - 16,32	11,64
Heptane $d = 0,4$ mm	0,054	68,90 - 60,24	17,54
2-propanol $d = 1$ mm	0,37	16,35 - 15,11	10,45
2-propanol $d = 0,4$ mm	0,059	63,82 - 55,81	12,40
Hexane $d = 1$ mm	0,36	16,52 - 15,27	17,34
Hexane $d = 0,4$ mm	0,058	64,49 - 56,39	11,08

TAB. 4.4 – Longueurs de film liquide. Deuxième colonne : longueur d'équilibre hydrostatique des différentes situations expérimentales,  $L^{max}$  est calculée avec le degré d'arrondi minimal,  $L^{min}$  est calculée avec le degré d'arrondi maximal (voir tableau 2.1). Troisième colonne : longueur mesurée au décrochage  $L_c$  par méthode optique (moyenne entre le premier et le dernier décrochage observé).

prenant  $e(z_f) = 0$ <sup>3</sup>. Si l'effet gravitaire est absent (capillaire à l'horizontale ou de taille très petite),  $L \rightarrow \infty$ , les films vont s'allonger de moins en moins vite aux temps longs. Ce dernier cas de figure sera appelé cas capillaro-visqueux, il est analysé dans le paragraphe suivant.

Pour les expériences présentées dans cette partie, un effet gravitaire est toujours présent. La longueur maximale (équilibre statique) des films pour toutes les situations expérimentales rencontrées est disponible dans le tableau 4.4. Ces valeurs sont à comparer aux longueurs de film mesurées au décrochage (voir le même tableau). A cause de l'effet visqueux qui limite l'extension des films, la longueur de film au décrochage est inférieure à la longueur d'équilibre hydrostatique. On remarque cependant que la longueur de film au décrochage est beaucoup plus éloignée de la longueur d'équilibre hydrostatique pour les capillaires de 0,4 mm que pour ceux de 1 mm. Cette observation concorde avec le fait que, pendant la CRP, le frottement visqueux apparaît plus tôt dans les capillaires de 0,4 mm que dans ceux de 1 mm (voir §4.3.1). La longueur de film sera plus rapidement constante dans le cas des capillaires de 1 mm que dans ceux de 0,4 mm à mesure que le taux d'évaporation diminue. Sur la Figure 4.10, la longueur de film mesurée expérimentalement,  $z_0 - z_{min}$ , est tracée en fonction de  $z_0$ .

Pour les capillaires de 1 mm, voir Figure 4.10a, en fin d'expérience, la longueur film semble être constante et égale à une valeur inférieure à la longueur hydrostatique. Ceci est normal puisque le taux d'évaporation n'est pas nul (le refroidissement est d'ailleurs détectable) et donc des effets visqueux sont encore présents. Il est montré au chapitre suivant que la longueur film atteint sa longueur d'équilibre quand  $E^*$  est très proche de 0, autrement dit, on montre que l'effet visqueux se fait sentir même quand l'évaporation est très faible. En réa-

<sup>3</sup>On vérifiera expérimentalement la relation,  $L \approx dBo^{-1}(\tau_0^{*-1} - 2\chi)$ , en utilisant un liquide non volatil au chapitre suivant.

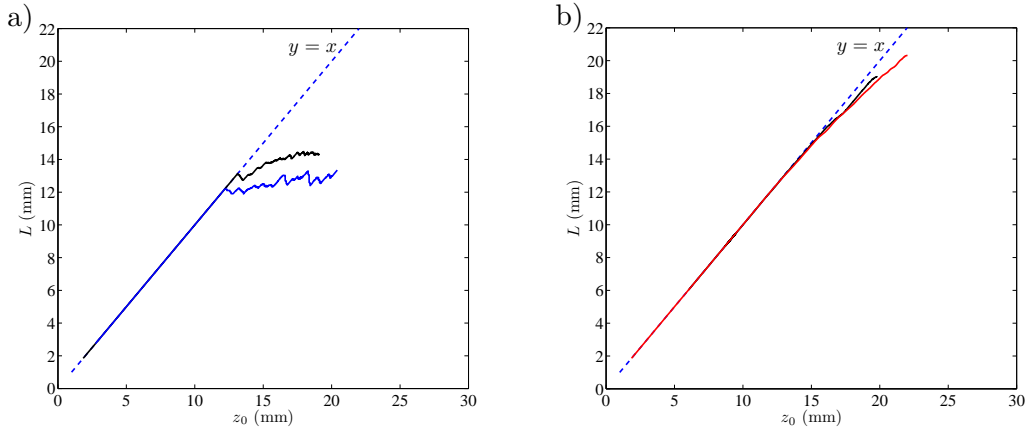


FIG. 4.10 – Longueurs de film mesurées en utilisant la détection de la position du refroidissement par thermographie infra-rouge et la mesure de la position du ménisque principal,  $L = z_0 - z_{min}$ . a)  $d = 1$  mm, ligne bleue : heptane, ligne noire : 2-propanol. b)  $d = 0,4$  mm, ligne noire : 2-propanol, ligne rouge : hexane.

lité la longueur hydrostatique est atteinte pour un temps infini, ce qui la rend difficilement observable expérimentalement ! Pour les capillaires de 0,4 mm, voir Figure 4.10b, la longueur des films continue d’augmenter sensiblement après le décrochage, malheureusement les capillaires utilisés ne sont pas assez longs pour pouvoir espérer observer la “convergence” de la longueur des films comme dans le cas des capillaires de 1 mm.

Pour les expériences en capillaire de 1 mm, la longueur de film obtenue en fin d’expérience est cependant très proche de celle d’équilibre, on peut donc raisonnablement poser  $z_0 = z_f + L$ . Si l’on considère que  $z_f \gg \zeta$ , compte tenu de l’équation 4.6, le taux d’évaporation est alors inversement proportionnel à  $z_0 - L$ , mais il est aussi proportionnel à  $dz_0/dt$  (voir équation 2.1),  $z_0$  devrait donc évoluer linéairement avec la racine carrée du temps, aux temps longs, selon la loi :

$$z_0 = \sqrt{\frac{2c_e D}{\rho_l(1 - \lambda(2\chi)^{-2})}}(t - t') + (z'_0 - L)^2 + L, \text{ pour } z_0 > z'_0(t'), \quad (4.7)$$

où  $z'_0$  et  $t'$  sont respectivement une position du ménisque principal et un temps pour lesquels la longueur de film commence à se stabiliser. Sur la Figure 4.11,  $z_0$  est tracée en fonction de  $\sqrt{t}$  pour les expériences d’évaporation d’heptane et de 2-propanol dans le capillaire de 1 mm. L’évolution théorique de  $z_0$  aux temps longs, selon l’équation 4.7, est également représentée. On voit que l’évolution de  $z_0$ , mesurée expérimentalement, tend vers l’évolution théorique prédite par l’équation 4.7.

Par extrapolation, ces résultats permettent de dégager une loi d’échelle pour prédire la cinétique d’évaporation aux temps longs dans un capillaire carré, quand un effet gravitaire est présent ( $Bo > 0$ ),  $z_0 \propto \sqrt{t}$ . Aux temps longs, une loi de

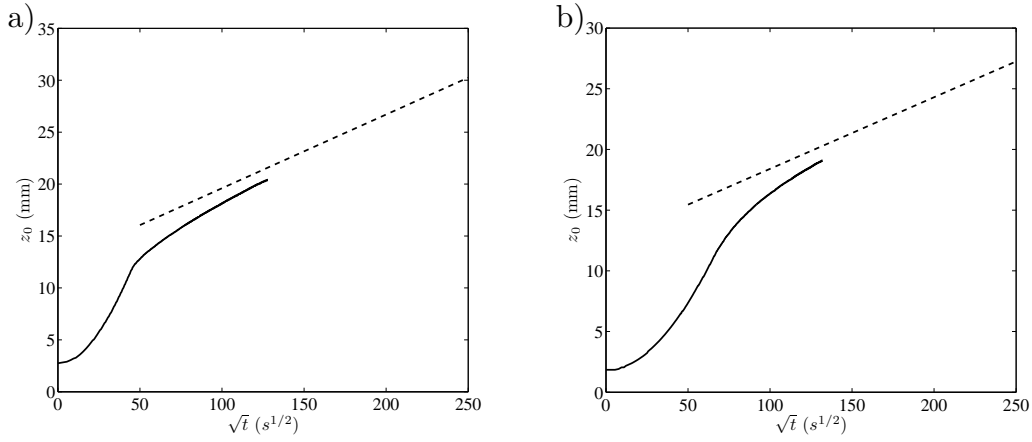


FIG. 4.11 – Position du ménisque principal en fonction de la racine carrée du temps. La pente de la droite en pointillés est calculée à partir de l'équation 4.7. a) heptane  $d = 1$  mm. b) 2-propanol  $d = 1$  mm.

type Stefan est retrouvée, i.e. une loi en  $\sqrt{t}$  avec un préfacteur indépendant de la taille du capillaire. Ce comportement est dû à l'effet d'écrantage et à la longueur constante des films. On notera que le comportement en  $\sqrt{t}$  apparaît après la transition FRP-RFP, avec un retard qui croît avec l'intensité de l'effet visqueux.

Dans le paragraphe suivant, on s'intéresse particulièrement au cas capillaro-visqueux ( $Bo = 0$ ).

## 4.7 Le cas capillaro-visqueux

Pour l'instant, seules des expériences où la gravité est présente (tubes à la verticale) ont été étudiées. Ici, une expérience réalisée avec un capillaire de 0,4 mm maintenu à l'horizontale et contenant du 2-propanol est présentée. Il s'agit du seul cas capillaro-visqueux (sans présence de gravité) où un décrochage est observé<sup>4</sup>.

L'analyse par thermographie infra-rouge montre qu'un décrochage des films se produit pour  $z_0 \approx 30$  mm, voir Figure 4.12c. Sur cette figure,  $z_f$ , mesurée par thermographie infra-rouge, semble évoluer par palier. Cette évolution étrange est due à la détection difficile de  $z_f$  dans ce cas où le refroidissement induit est très faible (0,6 C° pendant la CRP). Cette courbe ne reflète donc sûrement pas la "vraie" position du sommet des films après décrochage (quand le refroidissement diminue). Cependant, après une inspection des images infra-rouges prises après

<sup>4</sup>De nombreuses autres configurations expérimentales (couple liquide/tube) ont été également testées en horizontale mais elles n'ont jamais donné lieu à un décrochage. On peut tout de même noter que le taux d'évaporation mesuré pour ces expériences est proche de celui mesuré dans les cas verticaux correspondants en début d'expérience, comme attendu.

décrochage, on peut affirmer que le refroidissement est toujours situé très près du sommet du tube (d'où la difficulté de détection du sommet des films) et s'en éloigne progressivement.

La localisation du décrochage mesurée par thermographie est matérialisée sur les autres figures relatives à cette expérience, i.e. les Figures 4.12a et 4.12b donnant respectivement  $z_0 = f(t)$  et  $E^* = f(z_0)$ . Sur la Figure 4.12b, la transition CRP-FRP a lieu quand  $z_0 \approx 26$  mm, valeur quelque peu inférieure à celle mesurée par thermographie (du fait du très faible refroidissement et de la proximité entre le sommet du tube et le sommet des films, la mesure par thermographie est sujette à caution dans ce cas, voir §2.4.3). Durant la CRP, l'interprétation est la même que pour les cas où la gravité est présente, le taux d'évaporation varie peu pendant que les films s'amincissent. De plus, la valeur de  $E^*$  est proche de celle issue des simulations numériques : on mesure un écart inférieur à 10% au décrochage par rapport à la simulation numérique. L'amincissement progressif des films jusqu'au décrochage ne peut plus être dû à la gravité ici puisque le tube est à l'horizontale ( $Bo = 0$ ), il est provoqué uniquement par le frottement visqueux.

Après décrochage, pendant la FRP, il est intéressant de vérifier si, dans ce cas capillaro-visqueux, la diminution du taux d'évaporation dépend également du déplacement du sommet des films selon la loi 4.4. Sur la Figure 4.12c,  $z_f = f(z_0)$  est tracée de deux manières, en utilisant la mesure par thermographie infra-rouge et par l'application de la formule 4.4. Un accord acceptable est alors visible entre la mesure et l'analyse des transferts externe et interne dans ce cas où la gravité est absente. La RFP ne peut pas être observée à cause de la grande longueur de film engendrée par l'absence de gravité.

Cependant, en utilisant le modèle hydrodynamique de film développé au Chapitre 2, la cinétique d'évaporation d'un cas capillaro visqueux aux temps longs peut tout de même être prédite en s'inspirant de Prat (2007). En réécrivant l'équation 3.5 avec  $Bo = 0$ , on obtient :

$$\frac{dR^{*3}}{dz^*} = 3\kappa \frac{dz_0}{V}, \quad \text{pour } z_f^* < z^* < z_0^*, \quad (4.8)$$

où  $\kappa = \lambda^{-1}\beta(1 - \frac{\lambda}{(2\chi)^2})$  et  $V = \gamma/\mu_l$  est la vitesse de relaxation caractéristique de l'interface liquide-vapeur. On s'intéresse aux temps longs, pour lesquels le décrochage a eu lieu, le sommet des films est donc asséché, si bien que l'on peut intégrer l'équation 4.8 de  $R^*(z_f^*) = 0$  à  $R^*(z_0^*) = (2\chi)^{-1}$ , ce qui donne :

$$z_0^* - z_f^* = \frac{V}{24\chi^3\kappa} \frac{dz_0}{dt}. \quad (4.9)$$

On note, avec l'équation 4.9, qu'aux temps longs (quand  $\frac{dz_0}{dt} \rightarrow 0$ ) la longueur film,  $z_0 - z_f$ , diverge, comme annoncé ci-dessus. En combinant l'équation 4.9 et l'équation  $E^* = d/z_f$  et après intégration en temps, on obtient :

$$z_0 = \sqrt{\left( \frac{Vd}{12\chi^3\kappa} + \frac{2c_e D}{\rho_l(1 - \lambda(2\chi)^{-2})} \right) (t - t') + z_0'^2}, \quad \text{pour } z_0 > z_0'(t'), \quad (4.10)$$

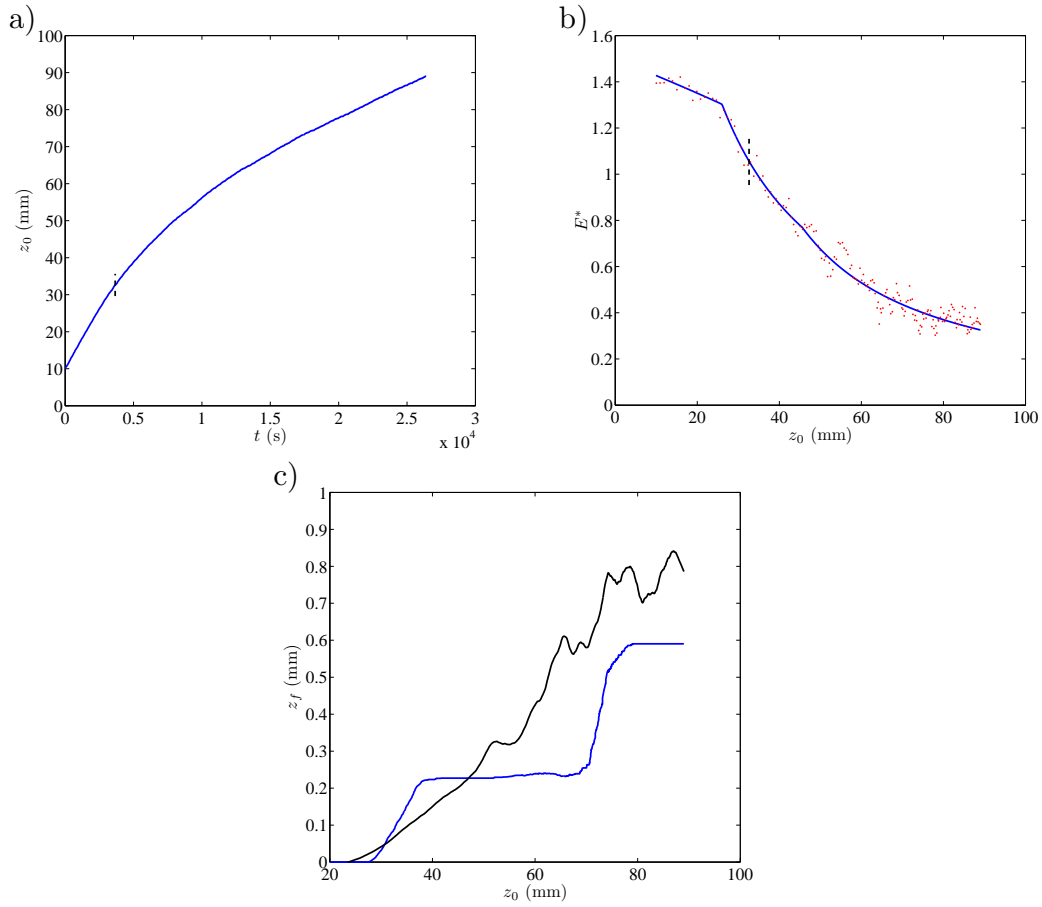


FIG. 4.12 – Cinétique d'évaporation de 2-propanol dans un tube carré  $d = 0,4$  mm en position horizontale. a) Evolution de la position du ménisque principal en fonction du temps. b) Taux d'évaporation adimensionné en fonction de la position du ménisque principal. L'instant du décrochage, localisé par thermographie infra-rouge, est matérialisé par un segment en tirets vertical noir sur chacune des figures. c) Position du sommet de films en fonction de la position du ménisque principal, ligne bleue : mesure par thermographie infra-rouge, ligne noire : application de la formule 4.4.

où  $z'_0$  et  $t'$  sont respectivement une position du ménisque principal et un temps pour lesquels la RFP débute, i.e. pour lesquels  $\zeta$  commence à être négligeable devant  $z_f$ . Finalement, même si les films s'allongent indéfiniment, l'équation 4.10 prédit une évolution de la position du ménisque principal en  $\sqrt{t}$  pendant la RFP. On retrouve donc le même comportement, aux temps longs, que dans un cas où la gravité est présente, mais ici ce comportement est atteint dès le début de la RFP (dans la cas avec gravité il faut attendre que  $L$  ait atteint sa valeur hydrostatique) et surtout le préfacteur de  $\sqrt{t}$  n'est plus indépendant de la taille du capillaire. Plus précisément, le carré de ce préfacteur est la somme du carré du préfacteur que l'on retrouve dans une situation avec gravité,  $\frac{2c_e D}{\rho_l(1-\lambda(2\chi)^{-2})}$  (voir

équation 4.7) et du terme,  $\frac{Vd}{12\chi^3\kappa}$ , qui correspond à l'effet visqueux qui n'est jamais négligeable dans le cas capillaro-visqueux. Ce dernier terme étant proportionnel à  $d$ , on vérifie bien que l'effet visqueux freine l'évaporation : quand  $d$  diminue, le frottement visqueux dans l'écoulement des films augmente, le préfacteur de  $\sqrt{t}$  diminue et donc le taux d'évaporation (qui est proportionnel à  $dz_0/dt$ ) diminue également.

## 4.8 Conclusion

Dans ce chapitre la cinétique de séchage d'un capillaire carré a été analysée en détail. Plusieurs expériences d'évaporation en capillaires carrés faisant intervenir deux tailles de capillaire, trois liquides et deux orientations de tube, ont été réalisées. L'analyse des résultats expérimentaux montre qu'une analogie avec l'étude du séchage des milieux poreux capillaires peut être dégagée. La phénoménologie observée peut ainsi être décrite précisément en trois périodes principales, CRP, FRP et RFP. Durant la première période d'évaporation, la CRP, les films sont connectés au sommet du tube, le taux d'évaporation est élevé et diminue légèrement à cause de l'amincissement des films induit par les effets visqueux et gravitaire. Le taux d'évaporation demeure essentiellement constant à cause de l'effet d'écrantage par la phase gaz. Pendant la deuxième période, la FRP, les films ne sont plus connectés en haut du tube : leurs sommets s'en éloignent ce qui engendre une résistance diffusive supplémentaire pour le transport de la vapeur. Par conséquent, le taux d'évaporation diminue brutalement, les échelles caractéristiques des transferts externe et interne étant du même ordre pendant cette période. Pendant la dernière période, la RFP, la résistance diffusive externe est négligeable devant la résistance diffusive interne qui augmente à mesure que le liquide s'évapore. On distingue alors deux situations. Si l'effet de gravité est présent ( $Bo > 0$ ), pendant la RFP, la longueur des films tend vers sa valeur d'équilibre hydrostatique et la cinétique d'évaporation obéit à la loi d'échelle  $z_0 \propto \sqrt{t}$  aux temps longs. Si l'effet de gravité est absent ( $Bo = 0$ ), les films s'allongent indéfiniment et la cinétique d'évaporation obéit également à une loi du type  $z_0 \propto \sqrt{t}$  mais le préfacteur dépend de la taille du capillaire. Un schéma récapitulatif est fourni sur la Figure 4.13. La description de cette cinétique d'évaporation a fait l'objet d'un article paru dans *Physical Review Letters*, Chauvet *et al.* (2009). Le chapitre suivant est consacré à l'amélioration du modèle de l'hydrodynamique du film qui sera confronté aux mesures expérimentales. L'effet de l'arrondi interne des coins des capillaires carrés, qui détermine l'instant du décrochage, sera alors mis en évidence.



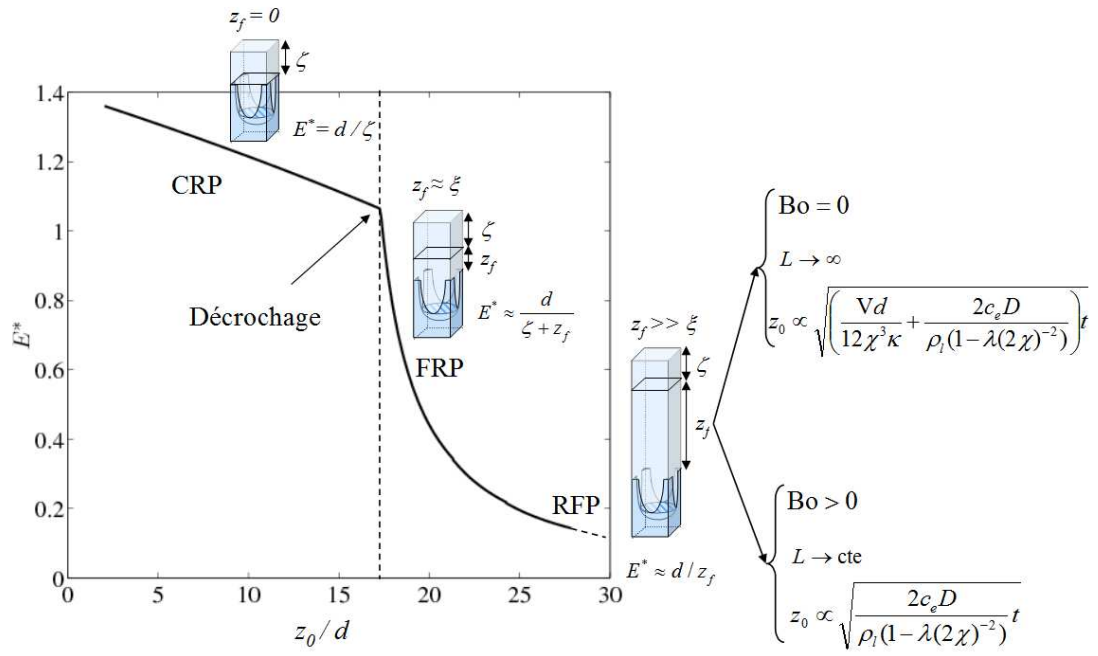


FIG. 4.13 – Schéma récapitulatif de la cinétique d'évaporation en capillaire carré

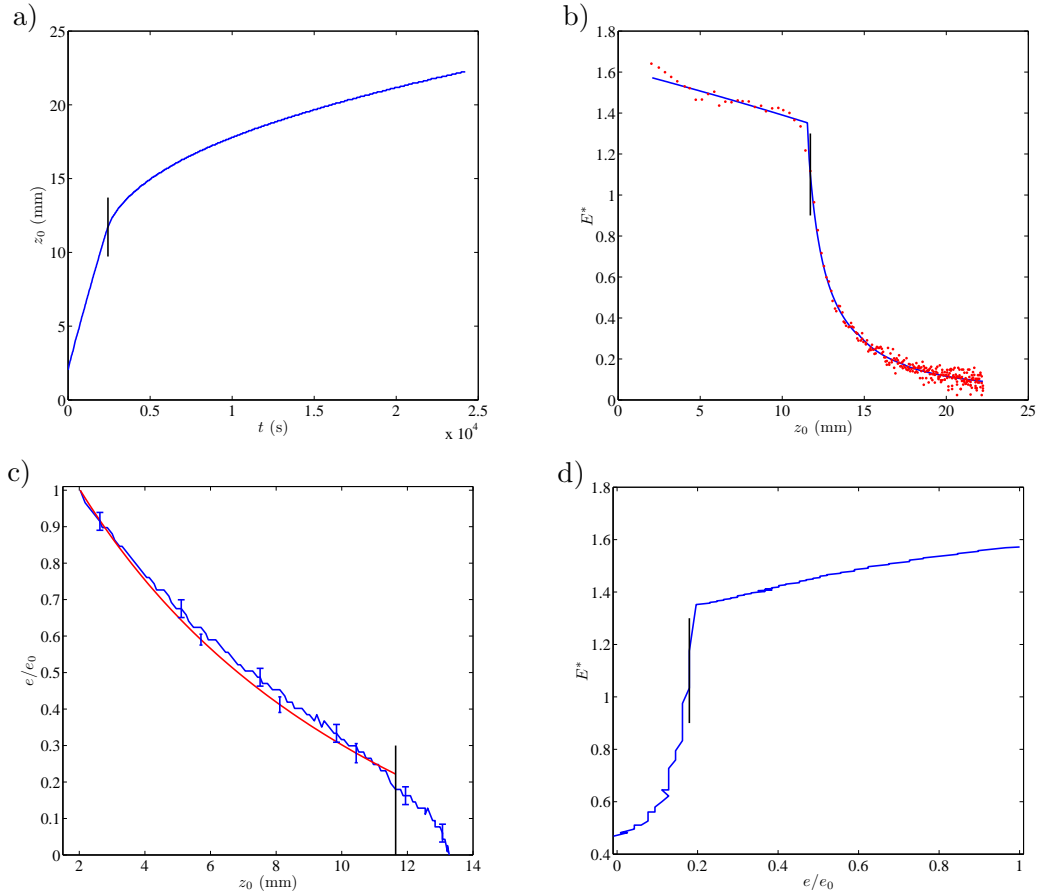


FIG. 4.14 – Cinétique d'évaporation de l'heptane dans un tube carré  $d = 1$  mm en position verticale. a) Evolution de la position du ménisque principal en fonction du temps. b) Taux d'évaporation adimensionné en fonction de la position du ménisque principal. c) Epaisseur des films liquide, à  $z = 1$  mm, en fonction de la position du ménisque principal, l'épaisseur mesurée expérimentalement est en bleu et l'épaisseur venant de l'analyse hydrostatique est en rouge. d) Epaisseur des films liquide, à  $z = 1$  mm, en fonction du taux d'évaporation adimensionné. L'instant du décrochage est matérialisé par un segment vertical noir sur chacune des figures.

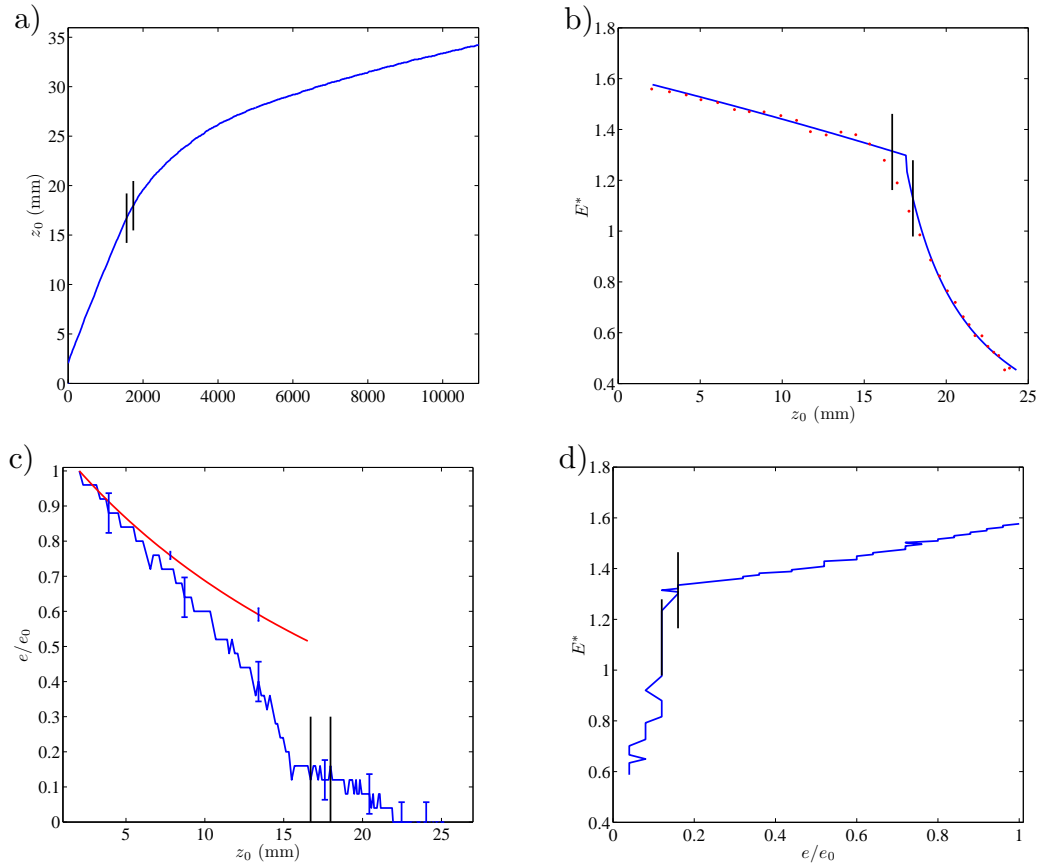


FIG. 4.15 – Cinétique d'évaporation de l'heptane dans un tube carré  $d = 0,4$  mm en position verticale. a) Evolution de la position du ménisque principal en fonction du temps. b) Taux d'évaporation adimensionné en fonction de la position du ménisque principal. c) Epaisseur des films liquide, à  $z = 0,4$  mm, en fonction de la position du ménisque principal, l'épaisseur mesurée expérimentalement est en bleu et l'épaisseur venant de l'analyse hydrostatique est en rouge. d) Epaisseur des films liquide, à  $z = 0,4$  mm, en fonction du taux d'évaporation adimensionné. L'instant du décrochage est matérialisé par un segment vertical noir sur chacune des figures.

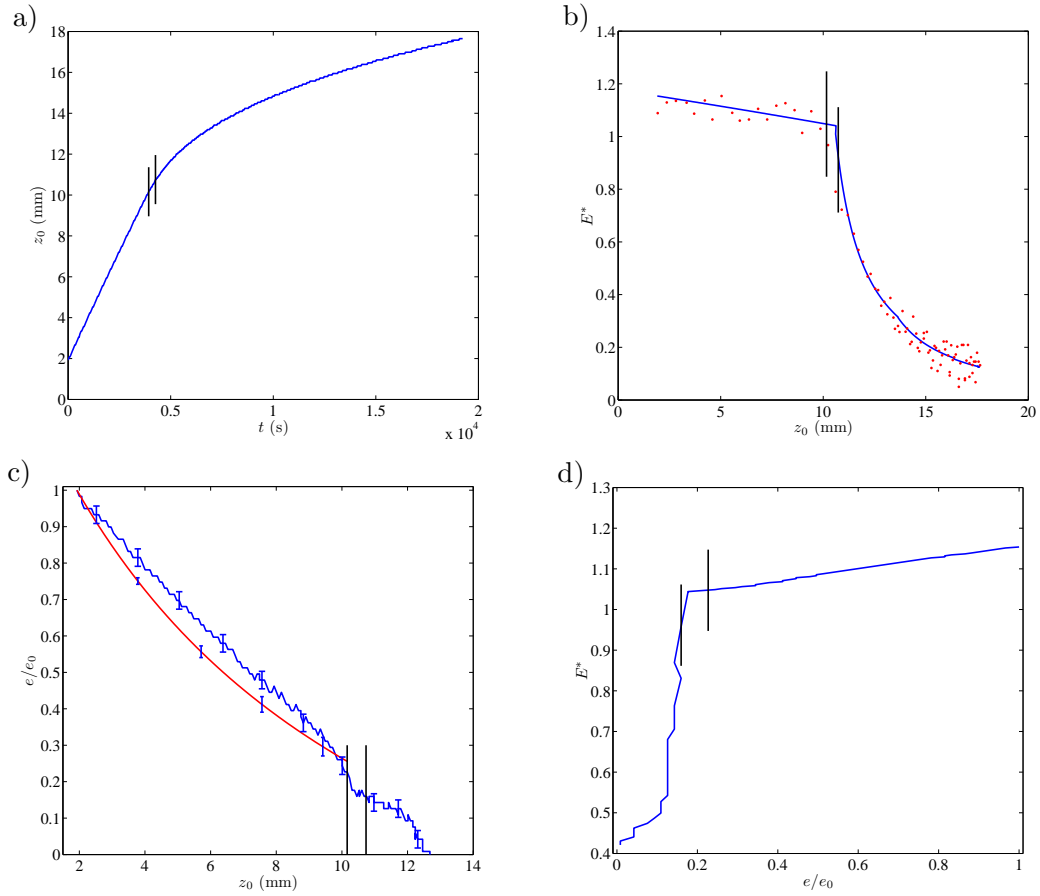


FIG. 4.16 – Cinétique d'évaporation de 2-propanol dans un tube carré  $d = 1\text{ mm}$  en position verticale. a) Evolution de la position du ménisque principal en fonction du temps. b) Taux d'évaporation adimensionné en fonction de la position du ménisque principal. c) Epaisseur des films liquide, à  $z = 1$  mm, en fonction de la position du ménisque principal, l'épaisseur mesurée expérimentalement est en bleu et l'épaisseur venant de l'analyse hydrostatique est en rouge. d) Epaisseur des films liquide, à  $z = 1$  mm, en fonction du taux d'évaporation adimensionné. L'instant du décrochage est matérialisé par un segment vertical noir sur chacune des figures.

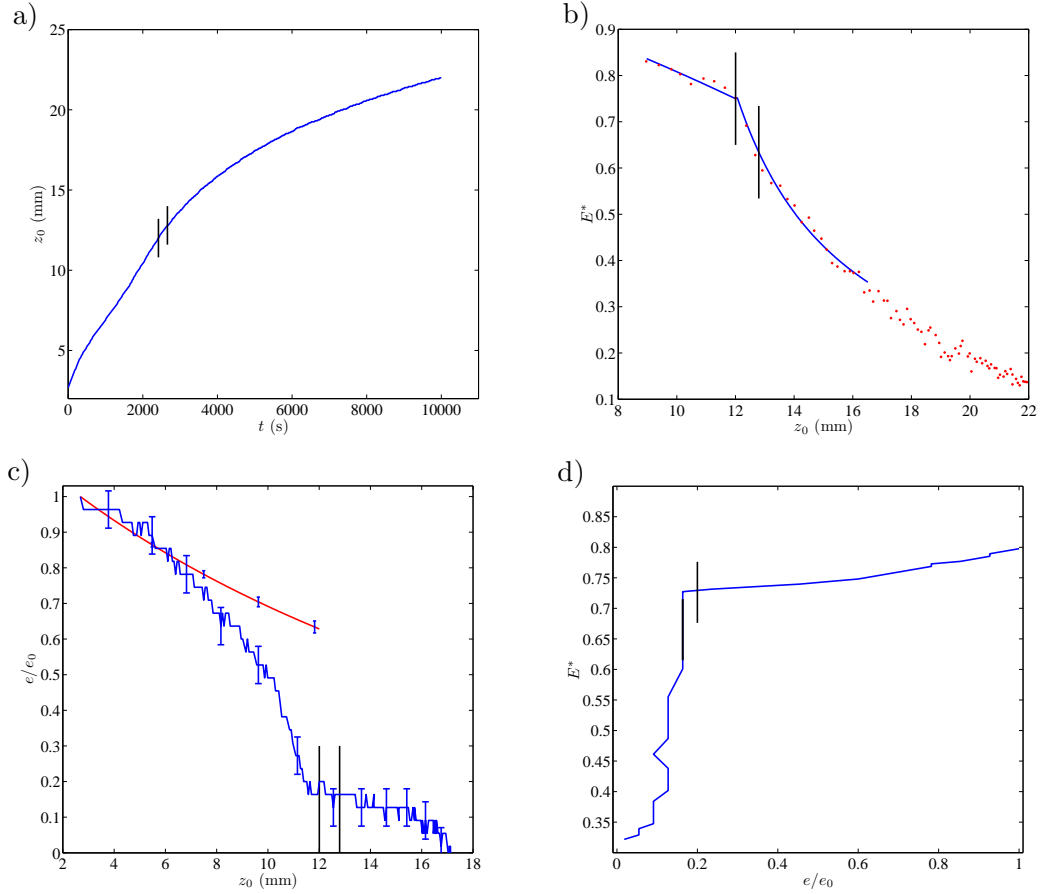


FIG. 4.17 – Cinétique d'évaporation de 2-propanol dans un tube carré  $d = 0,4$  mm en position verticale. a) Evolution de la position du ménisque principal en fonction du temps. b) Taux d'évaporation adimensionné en fonction de la position du ménisque principal. c) Epaisseur des films liquide, à  $z = 0,4$  mm, en fonction de la position du ménisque principal, l'épaisseur mesurée expérimentalement est en bleu et l'épaisseur venant de l'analyse hydrostatique est en rouge. d) Epaisseur des films liquide, à  $z = 0,4$  mm, en fonction du taux d'évaporation adimensionné. L'instant du décrochage est matérialisé par un segment vertical noir sur chacune des figures.

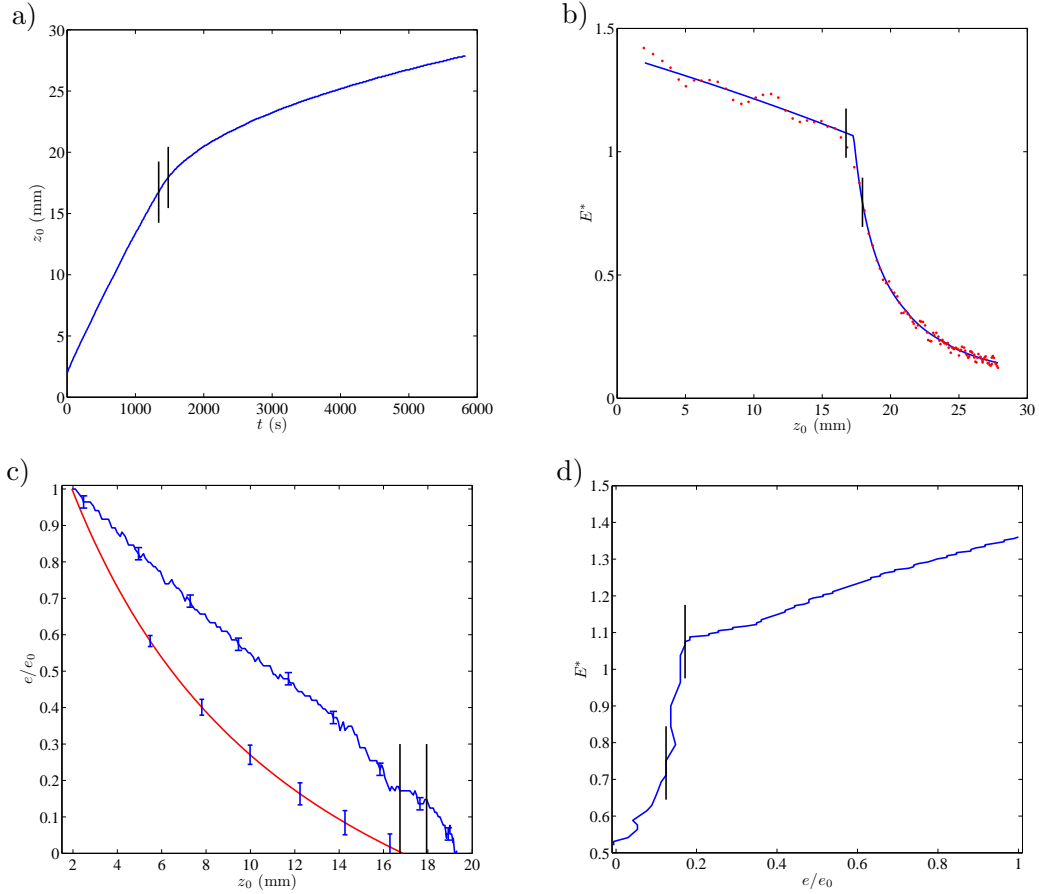


FIG. 4.18 – Cinétique d'évaporation de l'hexane dans un tube carré  $d = 1$  mm en position verticale. a) Evolution de la position du ménisque principal en fonction du temps. b) Taux d'évaporation adimensionné en fonction de la position du ménisque principal. c) Epaisseur des films liquide, à  $z = 1$  mm, en fonction de la position du ménisque principal, l'épaisseur mesurée expérimentalement est en bleu et l'épaisseur venant de l'analyse hydrostatique est en rouge. d) Epaisseur des films liquide, à  $z = 1$  mm, en fonction du taux d'évaporation adimensionné. L'instant du décrochage est matérialisé par un segment vertical noir sur chacune des figures.

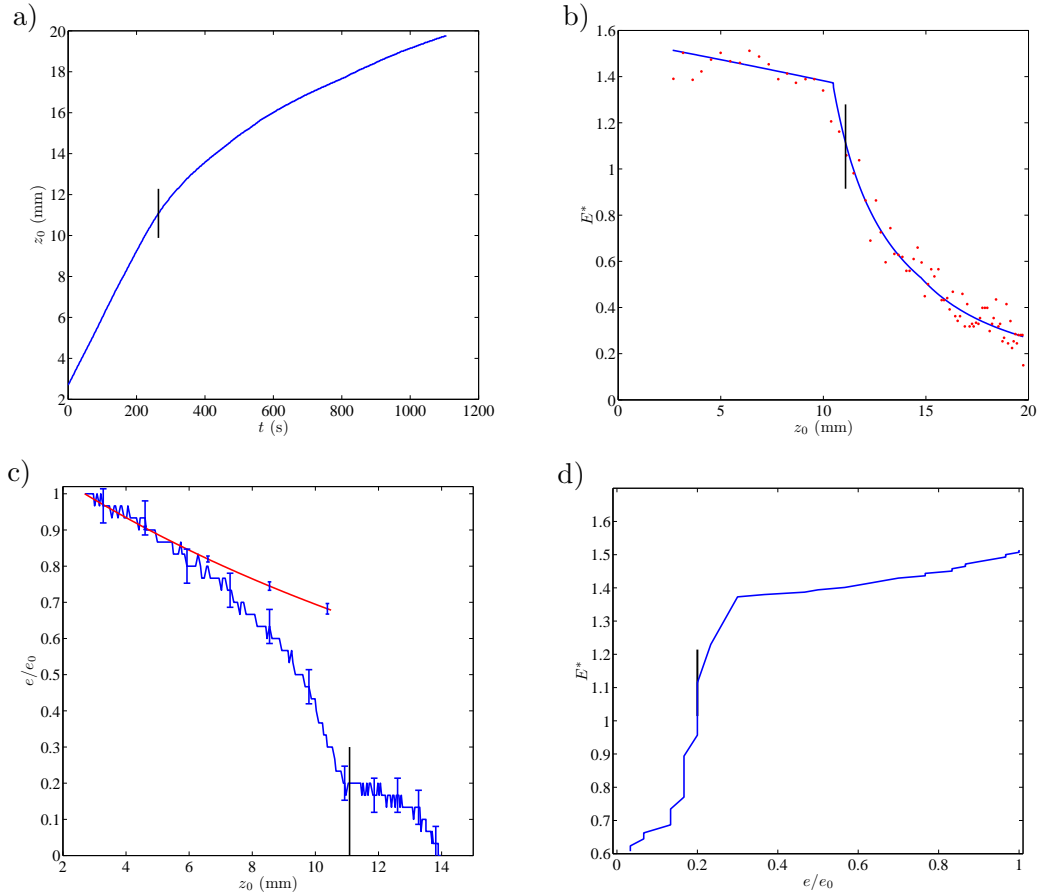


FIG. 4.19 – Cinétique d'évaporation de l'hexane dans un tube carré  $d = 0,4$  mm en position verticale. a) Evolution de la position du ménisque principal en fonction du temps. b) Taux d'évaporation adimensionné en fonction de la position du ménisque principal. c) Epaisseur des films liquide, à  $z = 0,4$  mm, en fonction de la position du ménisque principal, l'épaisseur mesurée expérimentalement est en bleu et l'épaisseur venant de l'analyse hydrostatique est en rouge. d) Epaisseur des films liquide, à  $z = 0,4$  mm, en fonction du taux d'évaporation adimensionné. L'instant du décrochage est matérialisé par un segment vertical noir sur chacune des figures.





# Chapitre 5

## Extension maximale des films liquides

Au Chapitre 3, un modèle simple de l'hydrodynamique des films nous a permis de caractériser l'influence de l'effet de gravité et de l'effet visqueux sur l'écoulement dans les films. Cependant, il ne prédit pas l'assèchement du sommet des films au moment du décrochage. Dans ce chapitre, on se propose d'améliorer ce modèle en prenant en compte l'arrondi interne des coins des capillaires carrés. Nous commencerons dans un premier temps par examiner la situation simple où le liquide est non volatil. Un modèle basé sur l'équilibre hydrostatique des films prenant en compte un arrondi interne parfait des coins des capillaires carrés sera développé. L'extension maximale des films prédite par ce modèle sera confrontée avec succès avec celle mesurée expérimentalement en utilisant de l'huile silicone non volatile. Ensuite, ce modèle sera étendu au cas où le liquide est volatil (le transport de la vapeur sera également pris en compte). Dans ce cas, la prise en compte de l'arrondi interne rend le problème plus compliqué et une méthode numérique sera alors utilisée. La théorie développée sera confrontée aux mesures expérimentales. On montrera qu'elle permet de prédire le décrochage ainsi que la longueur et l'épaisseur des films pendant chacune des principales phases identifiées au chapitre précédent. Finalement, le cas des capillaires carrés Hilgenberg dont l'arrondi interne est non parfait sera analysé. On vérifiera que la théorie développée permet également de prédire le décrochage dans ce cas de figure.

### 5.1 Extension limitée des films de liquide non volatil

Afin de mettre en évidence l'effet de l'arrondi interne sur l'extension des films, commençons par étudier le simple cas d'un liquide non volatil confiné dans un capillaire carré maintenu en position verticale. Le liquide est supposé parfaitement mouillant, donc des films liquides épais existent dans les coins du capillaire. En

suivant la même analyse que dans le §2.3.3, la variation de la pression dans le film liquide suit la loi de l'hydrostatique :

$$dp_l/dz = \rho_l g \text{ pour } 0 < z < z_0. \quad (5.1)$$

La pression du liquide dépend également de la pression atmosphérique et de la courbure  $1/R$  de l'interface liquide-vapeur du ménisque de coin dans le plan perpendiculaire à l'axe du tube, par la loi de Laplace :

$$p_l(z) = p_a - \frac{\gamma}{R(z)} \text{ pour } 0 < z < z_0. \quad (5.2)$$

Ici, la courbure longitudinale est négligée par rapport à la courbure axiale  $1/R$  tout le long du film. Cette hypothèse est classique dans la littérature traitant des écoulements de coin. Sa validité est analysée en détail dans Yang & Homsy (2006), où les auteurs montrent que la courbure longitudinale devient non négligeable quand  $\theta + \alpha \rightarrow \pi/2$ , ce qui n'est pas le cas dans cette étude ( $\theta + \alpha = \pi/4$ ). En fait, dans le cas présent, la courbure longitudinale est non négligeable seulement niveau du sommet de film et au niveau du ménisque principal, i.e. dans deux zones dont la longueur est au maximum de  $1d$ . La longueur des films rencontrés ici étant toujours supérieure à  $10d$ , on peut raisonnablement négliger la courbure longitudinale tout le long du film, car la variation de la courbure totale de l'interface liquide-vapeur du film s'effectue principalement le long d'une zone où la courbure longitudinale est négligeable devant  $1/R$ .

En combinant les équations 5.1 et 5.2, on obtient l'expression suivante pour l'évolution du rayon de courbure le long du film :

$$\epsilon R^{*-2} \frac{dR^*}{dz^*} = \text{Bo}, \quad (5.3)$$

où  $R^*$  est le rayon de courbure  $R$  adimensionné par sa valeur au ménisque principal  $R_{mp}$ ,  $\epsilon = R_{mp}/L$  le rapport d'aspect du film,  $L$  la longueur du film,  $z^*$  la coordonnée  $z$  adimensionnée par  $L$  et  $\text{Bo} = \rho_l g R_{mp}^2 / \gamma$ . Dans ce chapitre, les grandeurs utilisées pour l'adimensionnement sont différentes de celles utilisées au Chapitre 4 pour des raisons pratiques d'écriture (d'où des définitions de  $z^*$ ,  $R^*$ ,  $r_0^*$  et  $\text{Bo}$  différentes dans ce chapitre). En intégrant l'équation 5.3 de  $R^*(z^*)$  à  $R^*(1) = 1$ , on obtient :

$$R^*(z^*) = \frac{1}{1 + \text{Bo}(1 - z^*)/\epsilon}. \quad (5.4)$$

Pour un coin parfaitement aigu, l'équation 5.4 prédit une longueur maximale de film infinie :  $L_{max} \rightarrow +\infty$  quand  $R^* \rightarrow 0$  à  $z^* = 0$ . En réalité, cette équation n'est plus valable lorsque les films deviennent très fins et donc quand les forces capillaires deviennent négligeables devant les forces de surface à court rayon d'action de type Van der Waals, c'est-à-dire pour des épaisseurs de liquide typiquement

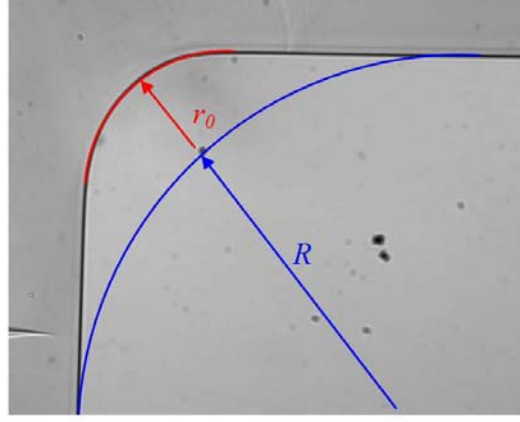


FIG. 5.1 – Image d’un arrondi interne d’un capillaire  $d = 1$  mm Vitrocom. En rouge : l’arrondi interne du coin, en bleu : une interface liquide-vapeur fictive.

de l’ordre de 10 nm, De Gennes (1985). Considérons donc une épaisseur de coupure de 10 nm pour caractériser cette transition, l’équation (5.4) fournit toujours une longueur maximale de film très importante à savoir  $L_{max}$  de l’ordre de  $10^6$  m pour l’huile silicone 47V5 (ses propriétés sont fournies dans le tableau 2.4) dans un capillaire carré  $d = 1$  mm ( $Bo = 0,032$ ). En fait, la longueur maximale de film est limitée par le degré d’arrondi interne des coins qui constitue une limite inférieure pour le rayon de courbure  $R$ , voir Figure 5.1. La longueur maximale de film est obtenue quand  $R \rightarrow r_0$  à  $z = 0$  :

$$L_{max} = \frac{R_{mp}}{Bo} \left( \frac{1}{r_0^*} - 1 \right), \quad (5.5)$$

où  $r_0^* = r_0/R_{bm}$ . On obtient ainsi  $L_{max} \approx 14$  mm en utilisant l’huile silicone 47V5 dans le tube de 1 mm avec un degré d’arrondi interne  $r_0^* = 0.377$ . La longueur d’un film statique dépend donc fortement du degré de l’arrondi interne des coins du capillaire. Evidemment, il est à noter que cette analyse est en échec quand la longueur du film approche  $1d$ , i.e. quand  $r_0 \rightarrow R_{mp}$ , car à ce moment là, la courbure longitudinale n’est plus négligeable, les films devenant trop courts.

Le résultat des expériences menées avec de l’huile 47V5 décrites dans le §2.3.3 est utilisé afin de vérifier la prédiction du modèle développé ci-dessus. Sur la Figure 5.2a, respectivement 5.2b, l’épaisseur relative mesurée et prédite par l’analyse hydrostatique,  $e/e_0$ , est tracée pour plusieurs positions imposées du ménisque principal, pour le capillaire de 1 mm et celui de 0,4 mm respectivement. La mesure de l’épaisseur est réalisée à une distance  $z_m$  de au moins  $1d$  depuis le sommet du tube. Pour  $z_0 < L_{max}$ , la prédiction théorique concernant l’épaisseur de film est obtenue en utilisant l’équation (5.4) avec  $L = z_0$  et  $z^* = z_m/z_0$ . Théoriquement, quand  $z_0$  atteint la valeur  $L_{max}$  donnée par l’équation 5.5, le film est supposé décrocher du sommet du tube. Cependant l’épaisseur du film à l’altitude de mesure

$z_m$  n'est pas nulle quand  $z_0 = L_{max}$ . La prédiction théorique de la Figure 5.2, est obtenue en supposant que lorsque le film a décroché, sa longueur n'évolue plus et qu'il est alors translaté avec  $z_0$ . Une épaisseur nulle est donc prédite à l'altitude  $z_m$  du point de mesure quand  $z_0 = L_{max} + z_m$ , voir Figure 5.2.

On constate que l'accord entre expériences et prédictions théoriques est bon, surtout concernant la prédiction de l'extension maximale des films. Ce simple cas hydrostatique met en évidence le fait que le degré d'arrondi interne des coins du capillaire joue un rôle important dans la prédiction de l'extension maximale des films dans un capillaire carré. Dans la suite, cet effet est pris en compte dans le modèle de l'hydrodynamique des films dans le cas où le liquide est volatil.

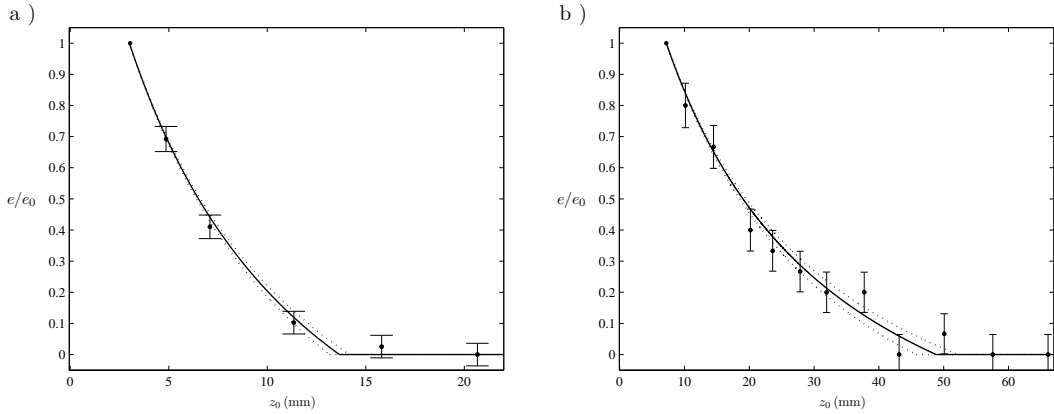


FIG. 5.2 – a) Epaisseur de film  $e$ , adimensionnée par l'épaisseur de film mesurée quand  $z_0 = 3$  mm  $e_0$ , en fonction de  $z_0$ . L'épaisseur est mesurée à  $z_m = 1$  mm pour le tube de 1 mm. Pour ce tube l'équation (5.5) donne  $L_{max} = 12.65$  mm. Points : mesures expérimentales, ligne pleine : modèle hydrostatique avec  $r_0 = 105 \mu\text{m}$ , lignes pointillées : modèle hydrostatique pour  $r_0 = 102.5 \mu\text{m}$  (courbe du haut) et  $r_0 = 107.5 \mu\text{m}$  (courbe du bas). b) Epaisseur de film  $e$ , adimensionnée par l'épaisseur de film mesurée quand  $z_0 = 7,2$  mm  $e_0$ , en fonction de  $z_0$ . L'épaisseur est mesurée à  $z_m = 0,67$  mm pour le tube de 0,4 mm. Pour ce tube l'équation (5.5) donne  $L_{max} = 48,2$  mm. Points : mesures expérimentales, ligne pleine : modèle hydrostatique avec  $r_0 = 32 \mu\text{m}$ , lignes pointillées : modèle hydrostatique pour  $r_0 = 30.5 \mu\text{m}$  (courbe du haut) et  $r_0 = 33.5 \mu\text{m}$  (courbe du bas). Sur ces figures, les lignes pointillées donnent une idée de l'incertitude dans la prédiction du modèle provenant de l'incertitude sur  $r_0$ .

## 5.2 Extension limitée des films de liquide volatil

Dans ce paragraphe un modèle de l'hydrodynamique du film, amélioré par rapport à celui présenté au Chapitre 3, est proposé. La diffusion de la vapeur dans la phase gaz (dans le capillaire) et l'arrondi interne sont pris en compte.

Les résultats de ce modèle sont comparés aux résultats expérimentaux dans le paragraphe suivant.

### 5.2.1 Modélisation et technique numérique

Comme au Chapitre 3, l'écoulement induit à travers les films liquides est modélisé en utilisant une loi de type Poiseuille. Selon Ransohoff & Radke (1988), le débit à travers les 4 films,  $q_{liq}$ , s'exprime par :

$$q_{liq}(z) = -\rho_l \frac{A_c R^2}{\beta \mu_l} \left( \frac{dp_l}{dz} - \rho_l g \right) \quad \text{pour } 0 < z < z_0. \quad (5.6)$$

Dans l'équation (5.6),  $\beta$  est la résistance hydraulique sans dimension qui dépend de la forme du coin, de l'angle de contact et de la condition limite à l'interface liquide-vapeur du film. Comme précédemment, la contrainte visqueuse à l'interface liquide-vapeur est négligée et le liquide est considéré comme étant parfaitement mouillant.

La résistance hydraulique  $\beta$  pour un coin non aigu exhibant un degré d'arrondi interne "parfait" (du type de ceux des capillaires Vitrocom) est fournie par trois études. Ransohoff & Radke (1988) ont résolu numériquement par éléments finis l'équation de Navier Stokes avec approximation de lubrification dans le liquide, afin de calculer  $\beta$  pour différents angles de contact, angles d'ouverture de coin, degrés d'arrondi et conditions de frottement à l'interface. Zhou *et al.* (1997) ont proposé une loi analytique du type  $\beta = f(\theta, r_0/R)$  basée sur l'approximation du diamètre hydraulique couplée à la théorie de l'écoulement en film mince. Cette loi a été la seule à être confrontée à des mesures expérimentales, l'écart entre la loi proposée et les mesures étant inférieure à 50%. Chen *et al.* (2006) ont essayé de trouver une solution analytique exacte en utilisant un adimensionnement spécifique des variables du problème et ils fournissent dans leur article une loi du type  $\beta = f(r_0/R)$  (cette étude est restreinte au cas  $\theta = 0$ ) dans laquelle un préfacteur (déterminé numériquement) dépend "faiblement" du degré d'arrondi. Les formules de Zhou *et al.* et Chen *et al.* ainsi qu'une partie des résultats numériques de Ransohoff & Radke sont disponibles dans l'annexe D. Sur la Figure 5.3,  $\beta$  est tracée en fonction de  $r_0/R$  à partir des résultats de ces travaux. Les courbes sont essentiellement similaires. L'écart maximal entre ces courbes est de 20%. Elles divergent toutes quand  $R \rightarrow r_0$ , i.e. quand l'épaisseur du film tend vers 0. Ce qui est normal, car quand  $e \rightarrow 0$ , l'écoulement est comparable à un écoulement en film fin caractérisé par  $\beta \rightarrow \frac{3}{2(\sqrt{2}-1)^2} \frac{1}{(1-r_0/R)^3}$  quand  $R \rightarrow r_0$ , Zhou *et al.* (1997). Les formules analytiques de Zhou *et al.* et Chen *et al.* seront utilisées pour les simulations numériques.

Comme précédemment, en négligeant la courbure longitudinale et en combinant l'équation 5.6 à la loi de Laplace,  $p_l = p_a - \gamma/R$ , on obtient l'expression :

$$q_{liq}(z) = -\rho_l \frac{\lambda R^4}{\beta \mu_l} \left( \gamma R^{-2} \frac{dR}{dz} - \rho_l g \right) \quad \text{pour } 0 < z < z_0. \quad (5.7)$$

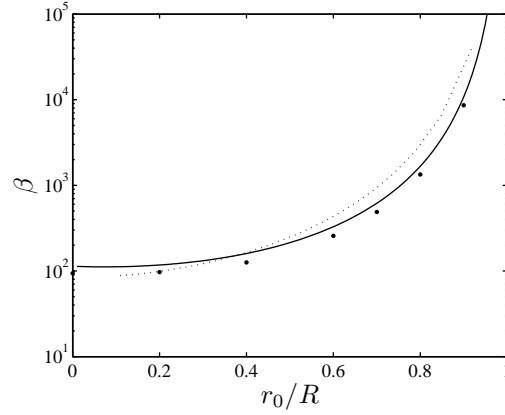


FIG. 5.3 – Résistance hydraulique  $\beta$  en fonction de  $r_0/R$  pour un coin droit, un liquide parfaitement mouillant, et une interface liquide vapeur libre. Carrés : Ransohoff & Radke, ligne pleine : Zhou *et al.*, ligne pointillée : Chen *et al.*.

A cause de l'évaporation du liquide le long du film, le débit liquide diminue jusqu'au sommet du film. Comme dans Camassel (2003), Camassel *et al.* (2005) et Yiotis *et al.* (2004), la diffusion de la vapeur dans le capillaire, entre les films liquides, est pris en compte en introduisant une concentration massique moyenne de vapeur dans la phase gaz  $\bar{c}$ , telle que (en considérant le mélange gazeux dilué) le taux d'évaporation par unité de longueur dans le capillaire  $Q_{ev}$  s'exprime :

$$Q_{ev} = -2\pi D h R \frac{c_e - \bar{c}}{\chi R_{mp}}, \quad (5.8)$$

où  $h = 4$  est un coefficient d'échange sans dimension dont la valeur a été calculé à partir des simulations numériques de la diffusion de la vapeur dans la phase gaz dans un capillaire carré partiellement rempli d'un liquide volatil<sup>1</sup>, voir Camassel (2003) et Camassel *et al.* (2005). Le débit de vapeur transportée par diffusion dans le capillaire,  $q_{vap}$  est donné par :

$$q_{vap}(z) = -D A_g \frac{d\bar{c}}{dz}, \quad (5.9)$$

où  $A_g = d^2 - \lambda R^2$  est la section de passage de la phase gaz. Finalement, la conservation de la masse impose :

$$Q_{ev} = \frac{dq_{liq}}{dz} = -\frac{dq_{vap}}{dz}. \quad (5.10)$$

Le débit massique total est noté  $q_{tot} = q_{liq} + q_{vap}$  et est constant tout le long des films. Contrairement au modèle du Chapitre 3, la diffusion de la vapeur dans la phase gaz n'est pas négligée, ce qui nous contraint à simuler des situations où

<sup>1</sup>Ces simulations sont similaires à celle détaillée dans l'annexe C

le sommet des films est asséché. En effet, si on veut simuler une situation avant décrochage, pour laquelle le sommet des films n'est donc pas asséché, il faut fixer une condition limite sur le débit liquide sortant des films, correspondant à l'évaporation du liquide en sommet de films, et sur le débit vapeur sortant de la phase gaz. La somme de ces deux débits est égale au débit massique total mais leur rapport, dépendant de la diffusion de la vapeur à l'extérieur du capillaire, est inconnu. On ne peut donc pas fixer de condition limite sur les débits liquide et vapeur au sommet du tube. On choisit alors de s'intéresser à la situation au décrochage (ou de façon équivalente après décrochage) pour laquelle la répartition des débits au sommet des films est connue. Les conditions limites qu'il convient d'utiliser dans ce cas sont les suivantes :

$$q_{vap}(0) = q_{tot}, \quad (5.11)$$

$$q_{liq}(0) = 0. \quad (5.12)$$

Le débit de liquide est considéré comme étant suffisamment faible pour que le saut de pression capillaire au ménisque principal reste constant et égal à sa valeur d'équilibre statique. De plus, à l'interface liquide-vapeur, la concentration massique de la vapeur est prise constante et égale à sa valeur d'équilibre. Les conditions limites inhérentes à ces hypothèses s'écrivent :

$$R(z_0) = R_{mp}, \quad (5.13)$$

$$\bar{c}(z_0) = c_e. \quad (5.14)$$

Les équations précédentes vont maintenant être adimensionnées en utilisant les grandeurs suivantes :

$$R^* = R/R_{mp}, \quad z^* = z/L, \quad c^* = \bar{c}/c_e. \quad (5.15)$$

En combinant les équations 5.7, 5.8 et 5.10, une équation différentielle non linéaire du second ordre sur  $R^*$  est obtenue :

$$\begin{aligned} R^* \frac{d^2 R^*}{dz^{*2}} + \left( 2 - \frac{R^*}{\beta} \frac{d\beta}{dR^*} \right) \left( \frac{dR^*}{dz^*} \right)^2 - \text{Bo} \epsilon^{-1} R^{*2} \left( 4 - \frac{R^*}{\beta} \frac{d\beta}{dR^*} \right) \frac{dR^*}{dz^*} \\ = \epsilon^{-2} \beta \text{Ca} h (1 - c^*), \end{aligned} \quad (5.16)$$

où  $\text{Ca} = \frac{2\pi\mu_l D c_e}{R_{mp}\rho_l \lambda \gamma}$  est le nombre capillaire qui caractérise la compétition entre l'effet visqueux et l'effet capillaire. On utilise cette dernière expression de  $\text{Ca}$  dans ce chapitre, car ici, contrairement au Chapitre 3, le débit liquide est non constant le long des films. L'expression du nombre de Bond, quant à elle, est la même qu'au §5.1 de ce chapitre,  $\text{Bo} = \rho_l g R_{mp}^2 / \gamma$ . En combinant les équations 5.8, 5.9 et 5.10, une autre équation différentielle ordinaire du second ordre sur  $c^*$  est obtenue :

$$\left( 4\chi^2 - \lambda R^{*2} \right) \frac{d^2 c^*}{dz^{*2}} - 2\lambda R^* \frac{dR^*}{dz^*} \frac{dc^*}{dz^*} = -2\pi \epsilon^{-2} h R^* (1 - c^*). \quad (5.17)$$

Les conditions limites précédemment définies, les équations 5.11, 5.12, 5.13 et 5.14, deviennent :

$$q_{vap}^*(0) = q_{tot}^*, \quad (5.18)$$

$$q_{liq}^*(0) = 0, \quad (5.19)$$

$$R^*(1) = 1, \quad (5.20)$$

$$c^*(1) = 1, \quad (5.21)$$

où les différents débits sont adimensionnés par le taux d'évaporation de référence  $q_{ref} = R_{mp} D c_e$ , tel que :  $q_{tot}^* = q_{liq}^* + q_{vap}^*$ . Le taux d'évaporation de référence dans ce chapitre est défini en utilisant l'échelle de longueur caractéristique  $R_{mp}$  pour des raisons pratiques d'écriture. Il est relié au taux d'évaporation de référence  $E_{ref}$ , utilisé dans les chapitres précédents, par la relation :  $q_{ref} = 2\chi E_{ref}$ . Le débit massique total adimensionné  $q_{tot}^*$  est donc relié au taux d'évaporation adimensionné  $E^*$  par la relation :  $q_{tot}^* = 2\chi E^*$ . Les deux équations 5.16 et 5.17 associées aux conditions limites (5.18-5.21) forment un problème de conditions aux limites avec un paramètre inconnu  $\epsilon$ . Afin de fermer le système d'équations la condition limite suivante est ajoutée :

$$R^*(0) = r_0^*. \quad (5.22)$$

Un schéma itératif est utilisé pour résoudre le système d'équations. Les équations 5.16 et 5.17 sont résolues successivement. A chaque itération, l'équation 5.16 sur  $R^*$  avec les conditions limites 5.19, 5.20 et 5.22, et l'équation 5.17 sur  $c^*$  avec les conditions limites 5.18 et 5.21 sont résolues en utilisant le solver `bvp5c` du logiciel Matlab, voir Shampine *et al.* (2000). Le paramètre  $\epsilon$  est calculé en même temps que  $R^*$ . L'erreur relative maximale sur  $R^*$ ,  $c^*$  et  $\epsilon$  est  $10^{-6}$ . La résistance hydraulique est calculée en fonction du rayon de courbure en utilisant soit la formule de Zhou *et al.* soit la formule de Chen *et al.*. Puisque  $\beta$  et  $R^* \beta^{-1} d\beta/dR^*$  divergent quand  $R^* \rightarrow r_0^*$ , la condition limite 5.22 est en réalité appliquée sous la forme  $R^*(0) = x r_0^*$  avec  $x = 1.001$ , valeur pour laquelle les solutions  $R^*$ ,  $c^*$  et  $\epsilon$  sont convergées, voir Figure 5.4.

### 5.2.2 Résultats numériques

Commençons par analyser quelques profils d'épaisseur calculés en utilisant la méthode décrite ci-dessus. Sur la Figure 5.5, l'épaisseur adimensionnée  $e^* = (R^* - r_0^*)/(1 - r_0^*)$  est tracée en fonction de  $z^*$  pour plusieurs nombres capillaires et nombres de Bond dont les valeurs utilisées pour le calcul sont proches de celles rencontrées dans les expériences, tout comme celles du débit total et du degré d'arrondi. La valeur de la longueur de film adimensionnée, correspondante à chaque cas,  $\epsilon^{-1} = L/R_{mp}$ , est fournie dans la légende. Sur la Figure 5.5a, le profil d'épaisseur est représenté pour plusieurs nombres de Bond et un nombre capillaire fixé. L'effet de la gravité sur ces profils est clairement visible : plus le



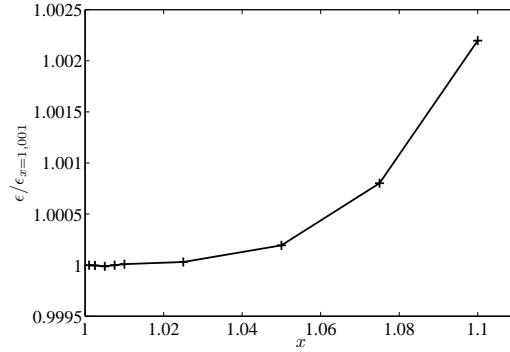


FIG. 5.4 – Convergence du calcul. Le paramètre  $\epsilon$ , divisé par sa valeur quand  $x = 1,001$ , est tracé en fonction de la valeur de  $x$  utilisée dans la condition limite  $R^*(0) = x r_0^*$ .  $Bo = 10^{-2}$ ,  $Ca = 10^{-6}$  et  $r_0^* = 0.3772$ .

$Bo$  est grand et plus le profil d'épaisseur est fin et la longueur de film faible. Sur la Figure 5.5b, le profil d'épaisseur est tracé pour plusieurs nombres capillaires et un nombre de Bond fixé. On remarque, comme nous l'avons déjà dit à plusieurs reprises, que l'effet visqueux limite l'extension des films.

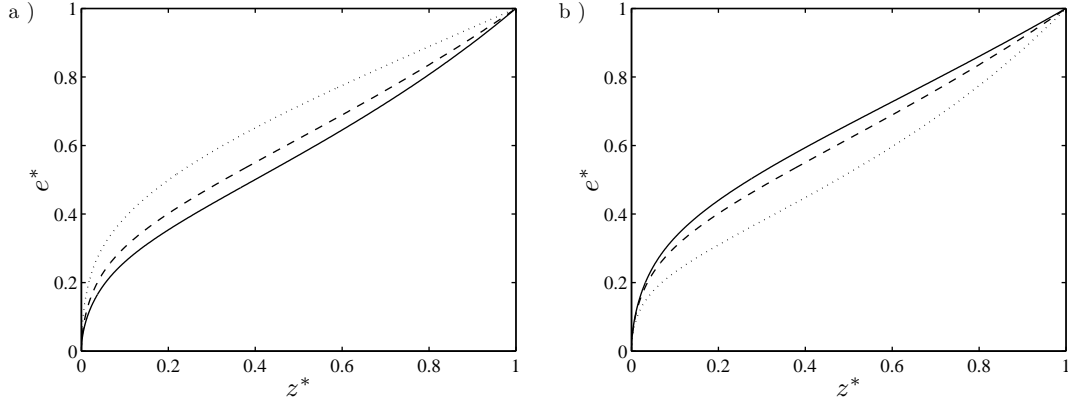


FIG. 5.5 – Profils d'épaisseur de film  $e^*$ .  $r_0^* = 0,4$ ,  $q_{tot}^* = 4,5$  et la formule de Zhou *et al.* est utilisée pour le calcul de  $\beta$ . a)  $Ca = 5 \times 10^{-6}$ . Ligne pleine :  $Bo = 10^{-2}$  et  $\epsilon^{-1} = 60.6$ , ligne en tirets :  $Bo = 5 \times 10^{-3}$  et  $\epsilon^{-1} = 95$  et ligne pointillée :  $Bo = 10^{-3}$  et  $\epsilon^{-1} = 212$ . b)  $Bo = 5 \times 10^{-3}$ . Ligne pleine :  $Ca = 10^{-5}$  et  $\epsilon^{-1} = 71.1$ , ligne en tirets :  $Ca = 5 \times 10^{-6}$  et  $\epsilon^{-1} = 95$  et ligne pointillée :  $Ca = 10^{-6}$  et  $\epsilon^{-1} = 151.7$ .

L'effet de l'arrondi interne sur la longueur de film au décrochage est représenté sur la Figure 5.6, où la longueur de film est tracée en fonction de  $r_0^*$ , pour différents nombres capillaires et pour un nombre de Bond et un débit fixés. Comme attendu, la longueur film décroît avec  $r_0^*$ . C'est un effet important : par exemple pour  $Ca = 10^{-6}$ , la longueur de film dans un capillaire à coins arrondis comparables

à ceux des capillaires de 1 mm ou de 0,4 mm, i.e.  $r_0^* \approx 0.4$ , est environ deux fois plus courte que la longueur de film dans un capillaire à coins parfaits (i.e.  $r_0 = 0$ ). Quand  $r_0^* \rightarrow 1$ , les films deviennent très courts. La courbure longitudinale n'étant plus négligeable, notre modèle n'est plus valable. On se limite donc à représenter des longueurs de film supérieures à  $10R_{mp}$ .

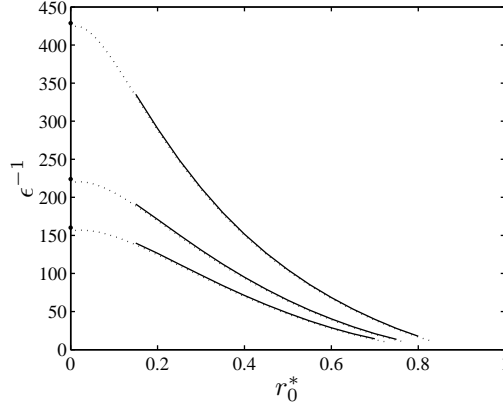


FIG. 5.6 – Longueur de film adimensionnée  $\epsilon^{-1} = L/R_{mp}$  en fonction du degré d'arrondi interne  $r_0^*$ . Lignes pleines : résultat du modèle prenant en compte la diffusion de la vapeur dans la phase gaz. Lignes pointillées : résultat du modèle simplifié. Les points de taille plus grosses situés à  $r_0^* = 0$  sont issus du modèle prenant en compte la diffusion de la vapeur dans la phase gaz pour un coin parfait ( $\beta = \text{cte}$ ). Pour toutes les courbes  $Bo = 5 \times 10^{-3}$ ,  $q_{tot}^* = 4.5$  et la formule de Zhou *et al.* est utilisée pour le calcul de  $\beta$ . Pour les courbes supérieures :  $Ca = 10^{-6}$ , pour les courbes du milieu :  $Ca = 5 \times 10^{-5}$  et pour les courbes inférieures :  $Ca = 10^{-5}$ .

La sensibilité de la longueur des films à la valeur du coefficient  $h$  a été analysée. Il apparaît qu'elle en dépend peu, par exemple pour le cas  $Ca = 10^{-5}$ ,  $Bo = 5 \times 10^{-3}$ ,  $r_0^* = 0.4$  et  $q_{tot}^* = 4.5$ ,  $\epsilon^{-1}$  varie entre 71,2 et 70,6 quand la valeur de  $h$  varie entre 2 et 6. Cette faible dépendance vient du fait que la longueur sur laquelle le débit de vapeur  $q_{vap}$  est non nul (voir Figure 5.7 en dessous) est toujours bien plus faible que la longueur des films pour toutes les valeurs de  $h$  testées.

Dans le paragraphe suivant, les prédictions de ce modèle seront confrontées aux résultats expérimentaux. Comme il a été dit ci-dessus, on n'utilisera ce modèle que pour des situations où le sommet des films est asséché, i.e. des situations post-décrochage. Cependant, on va voir qu'il est possible d'adapter le modèle pour simuler des situations de pré-décrochage où le sommet des films n'est pas asséché.

Sur la Figure 5.7a, des profils de concentration de vapeur adimensionnée sont représentés pour le même jeu de paramètres que ceux de la Figure 5.5, en proche sommet de films ( $z^* < 0,25$ ) pour mieux voir leurs variations. On observe que la phase gaz est saturée sur pratiquement toute la longueur des films. Par consé-

quent, les débits de vapeur ne sont non nuls qu'en proche sommet de films (voir Figure 5.7b). Ces résultats sont la conséquence de l'effet d'écrantage par la phase gaz qui a déjà été observé expérimentalement au chapitre précédent. Ceci permet de proposer un modèle simplifié qui pourra être utilisé avant décrochage.

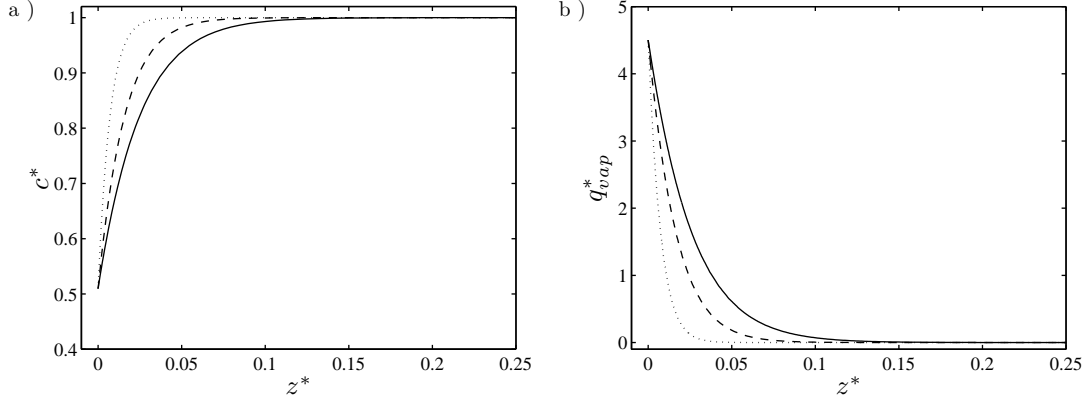


FIG. 5.7 – a) Profils de concentration massique de vapeur adimensionnée  $c^*$ . b) Profils de débit de vapeur adimensionné  $q_{vap}^*$ . Ces résultats ont été obtenus en utilisant  $Ca = 5 \times 10^{-6}$ ,  $r_0^* = 0.4$ ,  $q_{tot}^* = 4.5$  et la formule de Zhou *et al.* pour le calcul de  $\beta$ . Ligne pleine :  $Bo = 10^{-2}$  et  $\epsilon^{-1} = 60.6$ , ligne en tirets :  $Bo = 5 \times 10^{-3}$  et  $\epsilon^{-1} = 95$  et ligne pointillée :  $Bo = 10^{-3}$  et  $\epsilon^{-1} = 212$ .

### 5.2.3 Modèle simplifié

En s'appuyant sur l'analyse des champs de concentration de vapeur précédents, on choisit de considérer que la phase gaz, dans le capillaire, est saturée en vapeur le long des films. Le débit liquide à travers les films  $q_{liq}$  est donc constant le long des films et égal à  $q_{tot}$ . Le problème se réduit donc à une seule équation différentielle sur  $R^*$ , que l'on obtient en réécrivant l'équation 5.7 :

$$\frac{d\tilde{z}}{dR^*} = \left( \frac{Ca}{2\pi} q_{tot}^* \beta R^{*-2} + Bo R^{*2} \right)^{-1}, \quad (5.23)$$

où  $\tilde{z} = z/R_{mp}$ . En utilisant pour le calcul de  $\beta$ , soit la formule de Zhou *et al.*, soit la formule de Chen *et al.*, l'équation 5.23 peut être résolue avec un schéma aux différences finies. Si on s'intéresse à une situation où le sommet des films est asséché, il convient alors d'utiliser la condition limite :

$$\tilde{z} = 0 \quad \text{quand} \quad R^* = r_0^*. \quad (5.24)$$

Comme ci-dessus, cette condition limite est en réalité appliquée en posant :  $R^*(0) = 1.001 r_0^*$ . La longueur de film  $\epsilon^{-1} = \tilde{z}(R^* = 1)$  peut alors être calculée pour tout  $q_{tot}^*$ .

Si on s'intéresse à une situation de pré-décrochage, il est possible de calculer le profil d'épaisseur pour tout  $q_{tot}^*$  et tout  $\tilde{z}_0$ , en résolvant l'équation (5.23) avec la condition limite :

$$\tilde{z} = \tilde{z}_0 \quad \text{quand} \quad R^* = 1. \quad (5.25)$$

La prédiction du modèle simplifié sur la longueur de film (en utilisant la condition limite 5.24) est représentée dans la Figure 5.6. La longueur de film calculée avec le modèle simplifié est très proche de celle calculée avec le modèle ne négligeant pas la diffusion de la vapeur (que l'on appellera désormais modèle "complet"). Cela n'est pas très étonnant car, comme on l'a vu ci-dessus (Figures 5.7a et 5.7b), la longueur de la zone où la phase gaz n'est pas saturée est très courte. Cependant, on remarque que la longueur film calculée avec le modèle simplifié est toujours inférieure à la longueur calculée avec le modèle complet. En effet, le débit liquide est constant dans le modèle simplifié, donc le gradient de pression  $\frac{dp_l}{dz}$  est plus grand que celui issu du modèle complet. Comme le gradient de pression est proportionnel au gradient de rayon de courbure, par la loi de Laplace,  $\frac{dp_l}{dz} \propto R^{-2} \frac{dR}{dz}$ , le gradient du rayon de courbure est plus faible dans le modèle complet que dans le modèle simplifié. Ce qui explique pourquoi la longueur de film est plus faible quand le modèle simplifié est utilisé.

Il est à noter que même si le modèle simplifié est en bon accord avec le modèle complet, il prédit une divergence de la vitesse moyenne du liquide au sommet des films quand ils sont considéré comme étant asséchés. Sur la Figure 5.8a, le profil de vitesse moyenne du liquide adimensionné,  $v^* = \frac{q_{liq}/(\rho_l \lambda (R^2 - r_0^2))}{q_{ref}/(\rho_l \lambda (R_{bm}^2 - r_0^2))} = q_{liq}^* \frac{1 - r_0^{*2}}{R^{*2} - r_0^{*2}}$ , obtenu avec chacun des modèles est représenté. En effet, dans le modèle simplifié le débit liquide est constant et comme la section de passage des films tend vers 0 au sommet des films,  $v^*$  et le gradient de rayon de courbure  $\frac{dR^*}{dz^*}$  divergent au sommet des films. Ceci diffère du modèle complet pour lequel  $v^* = 0$  (à cause de la condition limite 5.19) au sommet des films et  $\frac{dR^*}{dz^*}|_{z^*=0} = \epsilon^{-1} \text{Bo} R^*(0)^2$ . Très près du sommet des films, le profil d'épaisseur dépend seulement de la compétition entre force de gravité et force capillaire, i.e. du nombre de Bond, et plus du frottement visqueux car le débit liquide est très faible dans cette zone où  $q_{liq} \rightarrow 0$  (voir Figure 5.7b). Cette région est en fait "capturée" par le calcul du modèle complet et est visible sur la Figure 5.8b où le profil d'épaisseur en proche sommet des films est tracé, mais sa longueur est très réduite : cette région ne joue donc pas un rôle important sur le transfert de masse et la résistance hydraulique globale du film.

Dans la partie suivante, les prédictions de ces modèles sont confrontées aux résultats expérimentaux.

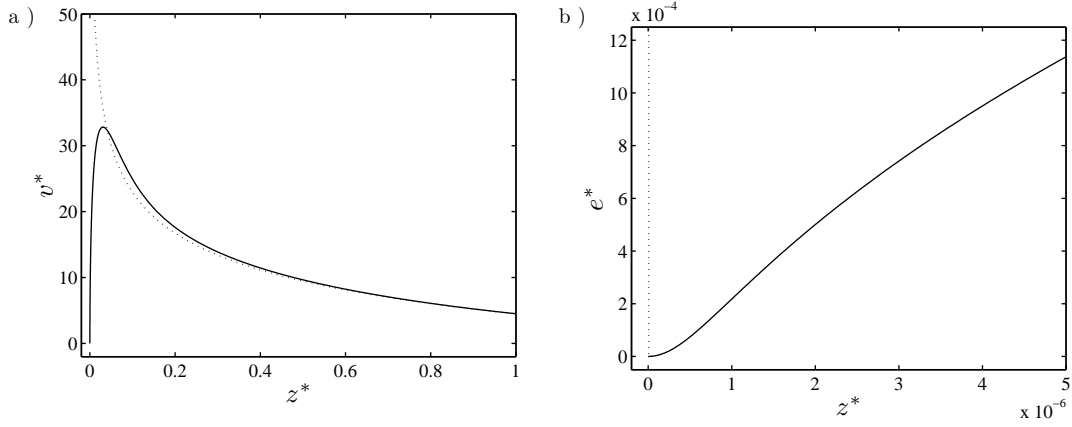


FIG. 5.8 – a) Profils de vitesse moyenne liquide adimensionnée. Ces résultats sont obtenus avec  $Bo = 10^{-2}$ ,  $Ca = 5 \times 10^{-6}$ ,  $r_0^* = 0,4$ ,  $q_{tot}^* = 4,5$  et la formule de Zhou *et al.* pour le calcul de  $\beta$ . Ligne pleine : modèle complet, ligne pointillée : modèle simplifié. b) Profils d'épaisseur adimensionnée  $e^*$  près du sommet de film. Ligne pleine : modèle complet, ligne pointillée : modèle simplifié. Les paramètres utilisés pour le calcul sont les mêmes qu'au a).

## 5.3 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les deux modèles développés ci-dessus vont permettre de prédire la longueur et l'épaisseur des films pendant chacune des principales phases d'évaporation. Ces prédictions vont être comparées aux mesures expérimentales. On commencera par comparer la longueur de film au décrochage calculée par le modèle complet à celle mesurée expérimentalement. Ensuite, l'épaisseur de film mesurée avant décrochage sera comparée à l'épaisseur de film calculée par le modèle simplifié. Finalement, la longueur de films après décrochage mesurée sera comparée à la prédiction du modèle.

### 5.3.1 Longueur des films au décrochage

#### Arrondi interne “parfait”

Les positions du ménisque principal  $z_0$  mesurées au décrochage (i.e. les longueurs des films au décrochage) quand un tube type Virocom est utilisé (arrondi interne parfait) sont comparées aux prédictions du modèle complet. Pour cela,  $q_{tot}^*$  au décrochage doit être connu (voir condition limite 5.24). Il est calculé à partir des données expérimentales discrètes  $z_0 = f(t)$  qui sont ajustées par un polynôme du second ordre sur l'intervalle :  $[z_{0,c}^1 - 1 \text{ mm}, z_{0,c}^2 + 1 \text{ mm}]$ , où  $z_{0,c}^1$ , respectivement  $z_{0,c}^2$ , est la position du ménisque principal quand le premier, respectivement

le dernier, décrochage est observé en utilisant la méthode de visualisation détaillée au §2.3.3. A chacune de ces positions de ménisque principal, le taux d'évaporation est calculé en utilisant la dérivée par rapport au temps du polynôme ajusté. A la position de ménisque principal  $z_{0,c}^1$ , respectivement  $z_{0,c}^2$ , le taux d'évaporation sera noté  $q_{tot,c}^1$ , respectivement  $q_{tot,c}^2$ . La longueur de films, correspondant à chacun de ces débits, est alors calculée en utilisant le modèle complet. Sur la Figure 5.9, les longueurs de films au décrochage mesurées et calculées en utilisant le modèle complet sont tracées en fonction du degré d'arrondi des coins pour quatre cas expérimentaux :  $d = 1$  mm heptane et 2-propanol (Figure 5.9a),  $d = 0,4$  mm heptane et 2-propanol (Figure 5.9b).

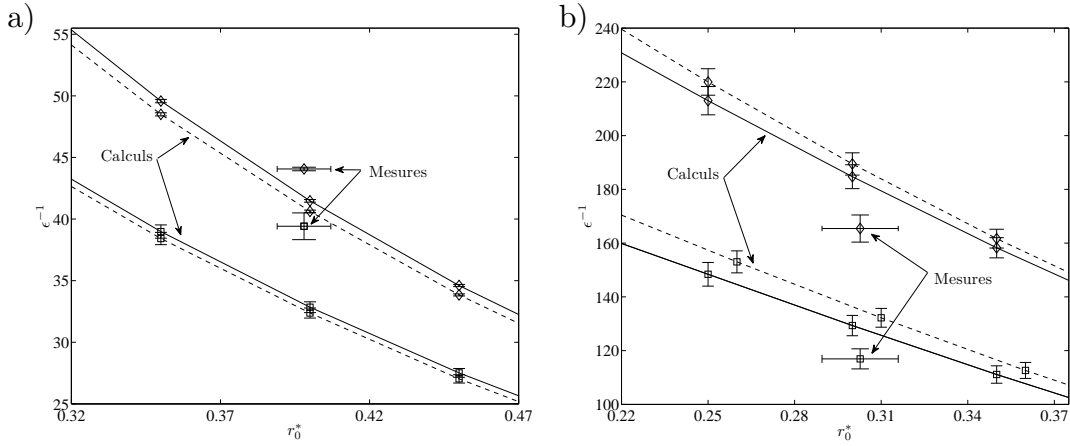


FIG. 5.9 – Longueurs de films adimensionnées au décrochage  $\epsilon^{-1} = L/R_{bm}$ . a)  $d = 1$  mm, b)  $d = 0,4$  mm. Ligne pleine : résultat du modèle complet utilisant la formule de Zhou *et al.* pour  $\beta$ . Ligne en tirets : résultat du modèle complet utilisant la formule de Chen *et al.* pour  $\beta$ . Pour ces courbes théoriques  $\epsilon^{-1} = (\epsilon_1^{-1} + \epsilon_2^{-1})/2$ ,  $\epsilon_1^{-1}$ ,  $\epsilon_2^{-1}$  respectivement correspond à longueur de film calculée avec  $q_{tot,c}^1$ , respectivement  $q_{tot,c}^2$ . Les barres d'erreur verticales sur les courbes théoriques correspondent à  $\epsilon_2^{-1} - \epsilon_1^{-1}$ . Losanges : mesures expérimentales pour l'heptane. Carrés : mesures expérimentales pour le 2-propanol. Pour les points expérimentaux, les barres d'erreur verticales correspondent au différentiel de décrochage observé  $(z_{0,c}^2 - z_{0,c}^1)/R_{mp}$  et les barres d'erreur horizontales correspondent à l'incertitude sur  $r_0^*$ .

Pour tous les points considérés l'accord est bon : la plus grosse différence entre les points expérimentaux et la prédiction théorique est de 10% quand la formule de Zhou *et al.* est utilisée et de 11,2% quand la formule de Chen *et al.* est utilisée. Le résultat du calcul du modèle complet utilisant la formule de Zhou pour  $\beta$  est donc très proche de celui utilisant la formule de Chen. Pour les degrés d'arrondi  $r_0^*$  représentés sur la Figure 5.9, une variation de  $\pm 2.3\%$ , respectivement  $\pm 4.4\%$  sur la valeur de  $r_0^*$  (variations qui correspondent aux incertitudes sur  $r_0$ ) mène à une variation de  $\pm 6\%$ , respectivement  $\pm 6.5\%$  sur la longueur de films  $\epsilon^{-1}$  pour le

capillaire de 1 mm et pour le capillaire de 0,4 mm respectivement. Compte tenu des valeurs respectives de  $\epsilon^{-1}$ , sa variation due à la variation de  $r_0^*$  est donc de  $\approx O(d)$  dans les deux cas. Le différentiel de décrochage souvent observé pourrait donc être du à la différence de  $r_0$  entre les quatre coins du capillaire, le film dans le coin le plus “arrondi” décrochant en premier.

### Arrondi interne non parfait

Les tubes capillaires carrés achetés chez Hildenberg ont un arrondi interne différent de celui des capillaires Vitrocom, voir Figure 5.10. Cette forme non parfaite de l’arrondi interne complique la comparaison avec le modèle proposé car la résistance hydraulique pour une telle géométrie de coin n’est pas renseignée dans la littérature. Cependant quelques expériences ont tout de même été réalisées. Une

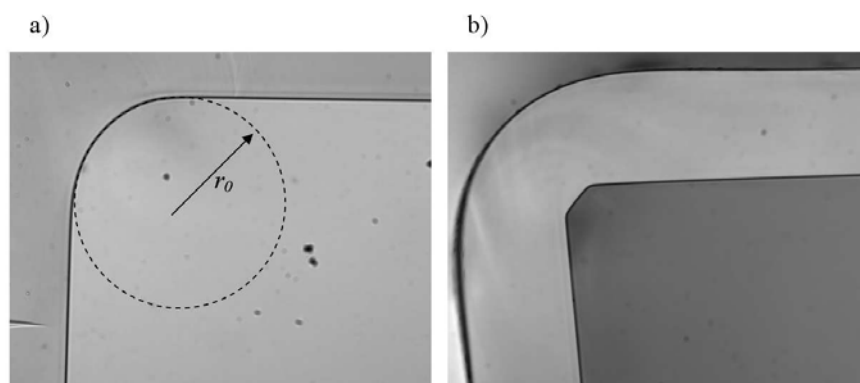


FIG. 5.10 – Visualisation de l’arrondi interne par microscope optique avec un grossissement  $\times 20$ . a)  $d=1$  mm Vitrocom. b)  $d=0.954$  mm Hilgenberg.

expérience d’évaporation d’heptane dans un capillaire carré Hildenberg  $d = 0.954$  mm maintenu en position verticale a été réalisée en mesurant la position du ménisque principal et l’épaisseur des films. Une cinétique de séchage classique en capillaire carré est obtenue. Toutefois, on mesure une longueur de films au décrochage de 28 mm (moyenne entre premier et dernier décrochage observé), ce qui est plus de deux fois supérieur à la longueur de films au décrochage mesurée pour le même liquide dans un capillaire Vitrocom de 1 mm ! Une telle différence sur la longueur de films au décrochage ne pouvant pas provenir de la différence de taille des capillaires ( $d = 1$  mm pour Vitrocom et  $d = 0.954$  mm pour Hilgenberg), elle doit provenir de la différence très marquée d’arrondi interne entre ces deux capillaires (105  $\mu\text{m}$  pour le Vitrocom et 45,3  $\mu\text{m}$  pour l’Hilgenberg, voir tableaux 2.1 et 2.2). En utilisant l’arrondi parfait équivalent (voir Figure 5.11a) comme borne inférieure du rayon de courbure  $R$ , la longueur de films au décrochage est calculée avec le modèle complet pour le cas d’une évaporation d’heptane dans un capillaire  $d = 0.954$  mm Hilgenberg. Sur la Figure 5.12, les longueurs de films au

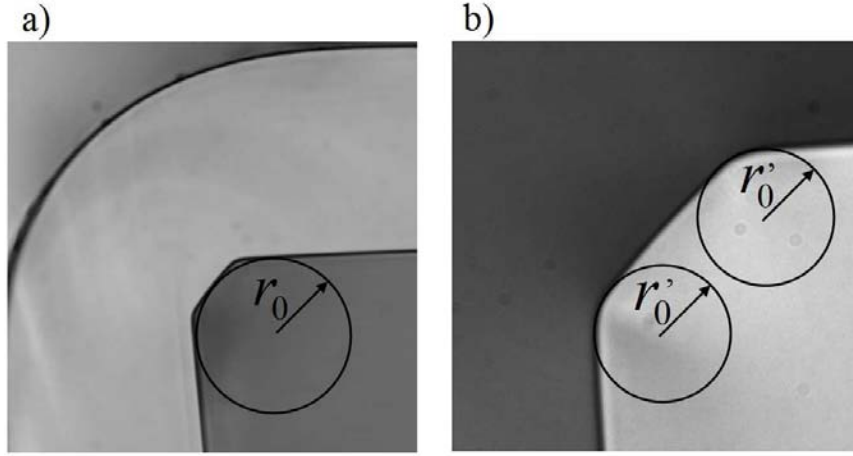


FIG. 5.11 – a) Définition de l'arrondi interne parfait équivalent,  $r_0$ , pour les capillaires carrés Hilgenberg. Image obtenue sous microscope, avec un grossissement  $\times 20$ , d'une section d'un capillaire  $d = 0.954$  mm. b) Définition de l'arrondi interne des sous-coins,  $r'_0$ , pour le capillaire carré Hilgenberg. Image obtenue sous microscope, avec un grossissement  $\times 50$ , de la même section qu'en a).

décrochage mesurées et calculées en utilisant le modèle complet sont tracées en fonction du degré d'arrondi pour les cas expérimentaux :  $d = 0.954$  mm (Hilgenberg) heptane et  $d = 1$  mm (Vitrocom) heptane. Un accord convenable est trouvé entre expériences et théorie. Ce résultat vient confirmer la forte dépendance de l'arrondi interne sur l'extension des films liquides.

L'expérience d'évaporation d'heptane dans un capillaire  $d = 0.954$  mm Hilgenberg a été répétée mais au lieu de mesurer l'épaisseur des films, la mise au point du dispositif à fort grossissement a été faite sur le film liquide présent dans le coin le plus près de l'objectif. Après décrochage, le film principal se divise en deux. Quand le film principal s'assèche, un "film secondaire" est créé dans chacun des sous-coins, voir Figure 5.13. La longueur des films secondaires étant d'environ 0,2 mm, elle est négligeable devant la longueur de films au décrochage (28 mm). Un scénario de création des films secondaires est proposé sur la Figure 5.14. Ce scénario est simpliste car en réalité la courbure longitudinale joue certainement un rôle dans le dédoublement du film observé. Toutefois, la faible longueur des films secondaires peut s'expliquer par l'intense frottement visqueux qui y règne car l'angle d'ouverture du sous coin est grand ( $3\pi/4$ ). Si on utilise l'équation 5.5 pour prédire la longueur hydrostatique des films secondaires, on trouve  $211 \pm 28$  mm (l'incertitude provient de l'incertitude sur  $r_0$  et sur  $r'_0$ , voir tableau 2.2). Juste après le décrochage, les films secondaires sont en fait beaucoup plus courts, certainement à cause du frottement visqueux. Il est alors intéressant de voir si le modèle simplifié, qui prend en compte l'effet visqueux, prédit une longueur de films secondaires proche de celle observée expérimentalement. Sous l'hypothèse



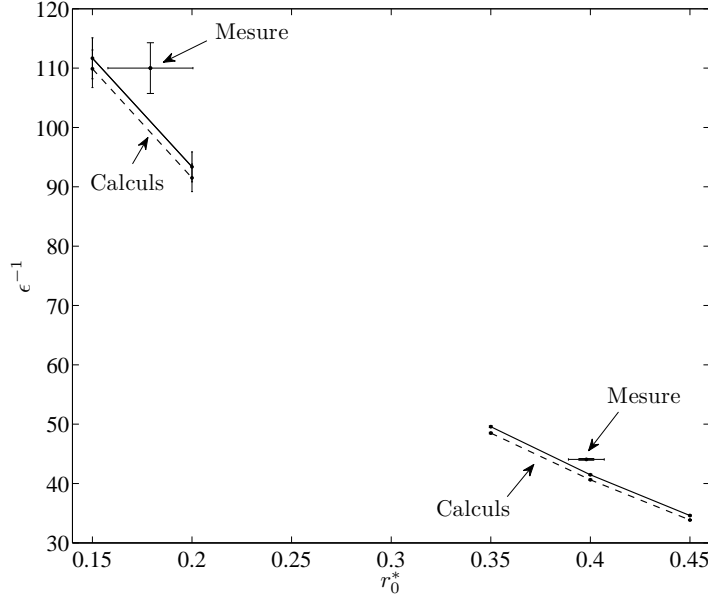


FIG. 5.12 – Longueurs de films adimensionnée au décrochage  $\epsilon^{-1} = L/R_{bm}$ . Ligne pleine : résultat du modèle complet utilisant la formule de Zhou *et al.* pour  $\beta$ . Ligne en tirets : résultat du modèle complet utilisant la formule de Chen *et al.* pour  $\beta$ . Pour ces courbes théoriques  $\epsilon^{-1} = (\epsilon_1^{-1} + \epsilon_2^{-1})/2$ ,  $\epsilon_1^{-1}$ , respectivement  $\epsilon_2^{-1}$ , correspond à longueur de film calculée avec  $q_{tot,c}^1$ , respectivement  $q_{tot,c}^2$ . Les barres d'erreur verticales sur les courbes théoriques correspondent à  $\epsilon_2^{-1} - \epsilon_1^{-1}$ . Points : mesures expérimentales pour l'heptane. Pour les points expérimentaux, les barres d'erreur verticales correspondent au différentiel de décrochage observé  $(z_{0,c}^2 - z_{0,c}^1)/R_{mp}$  et les barres d'erreur horizontales correspondent à l'incertitude sur  $r_0^*$ .

que l'air est saturé en vapeur jusqu'au sommet des films secondaires, le modèle simplifié peut être utilisé, connaissant le débit et les rayons de courbure aux extrémités des films secondaires : l'arrondi interne parfait équivalent (qui est vu comme l'équivalent de  $R_{mp}$  ici) et l'arrondi interne de sous-coins  $r'_0$  (voir Figure 2.3 et tableau 2.2). Il faut alors calculer  $\lambda$  (le coefficient de proportionnalité entre  $A_c$  et  $R^2$ ) et  $\beta$  (en utilisant la formule de Zhou *et al.*) avec  $\alpha = 3\pi/8$ . Pour de l'heptane, la longueur de films secondaires au décrochage ainsi calculée vaut  $0,23 \pm 0,11$  mm, ce qui est du même ordre de grandeur que celle mesurée (0,22 mm). On note que l'incertitude relative sur la prédiction du modèle simplifié est grande ( $\approx 50\%$ ). Cela provient du “cumul” des incertitudes sur  $r_0$  et  $r'_0$ . Après décrochage, le taux d'évaporation diminue, il est alors intéressant de savoir si les films secondaires s'allongent significativement. Quand le taux d'évaporation aura diminué d'un facteur 10 par rapport à sa valeur au décrochage, selon le modèle simplifié, les films secondaires devraient mesurer environ 2 mm. On peut donc raisonnablement les négliger pendant la FRP, mais au temps longs ils vont si-

gnificativement s'allonger jusqu'à une longueur hydrostatique d'environ 200 mm (voir ci-dessus) et devenir donc non négligeable. Il aurait été intéressant de vérifier, en utilisant la thermographie infra-rouge, si la présence des films secondaires rend la phase gaz saturée jusqu'à leurs sommets. Cela n'a pas pu être réalisé faute de temps.

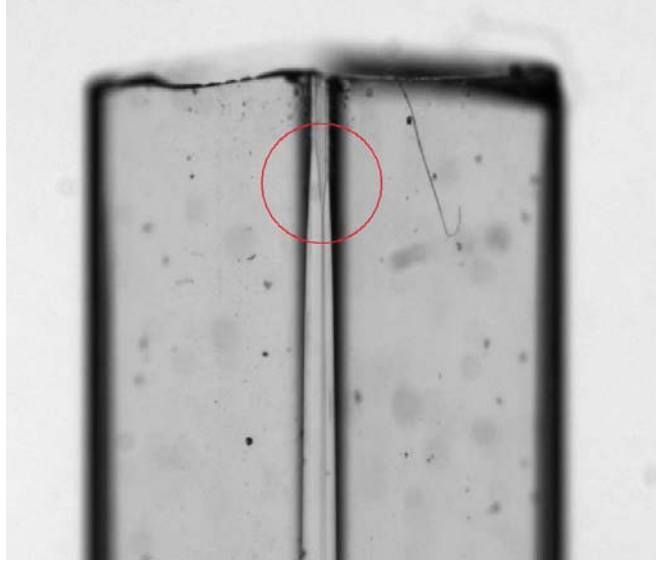


FIG. 5.13 – Cliché à fort grossissement du sommet d'un capillaire carré Hildenberg  $d = 0.9541$  mm en position verticale pendant l'évaporation d'heptane, juste après le décrochage. La mise au point est faite sur le film présent dans le coin du capillaire le plus près de l'objectif. Les films secondaires sont clairement visibles dans le cercle.

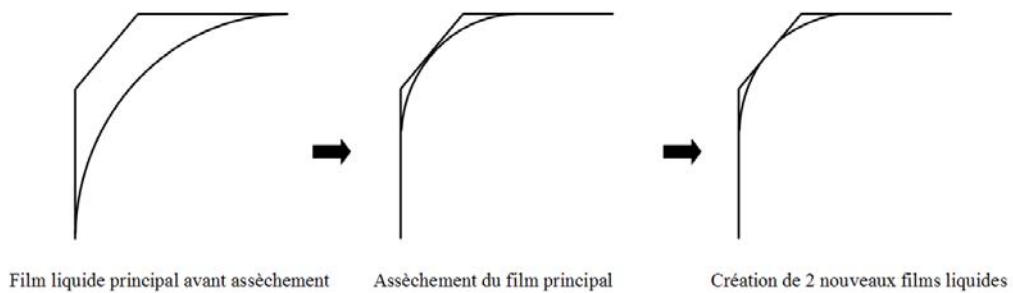


FIG. 5.14 – Scénario de création des 2 nouveaux films.

### 5.3.2 Amincissement des films pendant la CRP

Comme il est dit au §5.2.3, le modèle simplifié peut être utilisé avant le décrochage pour prédire l'épaisseur de film. La validité de l'emploi de ce modèle

pendant la CRP est confortée par deux points : premièrement il a été vérifié expérimentalement que l'effet d'écrantage existe bien pendant la CRP, voir §4.3.2 et deuxièmement, au décrochage, le modèle simplifié fournit un résultat très proche de celui du modèle complet qui vient d'être confronté avec succès aux mesures expérimentales. Sur la Figure 5.15, l'épaisseur relative de film  $e/e_0$  mesurée à  $1d$  est tracée en fonction de  $z_0$  pour une évaporation d'heptane dans deux capillaires de 1 mm et de 0,4 mm. La prédiction du modèle simplifié y est représentée, les entrées du modèle simplifié pour le calcul de  $e$  sont  $q_{tot}^*$  et  $z_0$ . La donnée discrète  $z_0 = f(t)$  est lissée par un filtre de Savitzky Golay,  $dz_0/dt$  est ensuite calculée par différences finies puis elle est lissée à son tour. La prédiction du modèle hydrostatique est tracée également, ainsi que celle du modèle simplifié ne prenant pas en compte l'arrondi interne ( $\beta = cste$ ). On remarque que la prédiction du modèle simplifié, avec prise en compte de l'arrondi interne, se superpose aux mesures expérimentales jusqu'au décrochage (le même accord est trouvé en utilisant la formule de Chen *et al.* pour le calcul de  $\beta$ ) pour les deux tailles de capillaires considérées. Pour le capillaire de 1 mm (Figure 5.15a), l'écart entre la prédiction du modèle simplifié et la prédiction du modèle hydrostatique augmente progressivement jusqu'au décrochage. Cela correspond bien à ce que l'on a déjà vu au Chapitre 3. Pour le capillaire de 0,4 mm, l'écart entre la prédiction du modèle simplifié et la prédiction du modèle hydrostatique augmente significativement avant le décrochage à cause de l'effet visqueux qui est plus important dans ce cas où l'épaisseur des films est plus faible que dans le capillaire de 1 mm. Par contre, le modèle ne prenant pas en compte l'arrondi interne considérant un coin parfait est clairement en échec comme déjà observé au chapitre 3. Ceci montre, à nouveau, que l'arrondi interne a un effet non négligeable et doit être pris en compte pour prédire l'épaisseur des films liquides.

### 5.3.3 Longueur des films après décrochage

Après décrochage, pendant la FRP et la RFP, les modèles complet et simplifié peuvent être employés pour prédire la longueur des films car la situation est alors la même qu'au décrochage, le sommet des films étant asséché. On choisit d'utiliser le modèle simplifié : l'équation 5.23 associée à la condition limite 5.24 est résolue pour obtenir la longueur des films en fonction du taux d'évaporation mesuré. Le modèle simplifié est préféré au modèle complet à cause du gain en temps de calcul. Sur la Figure 5.16, la longueur des films, après décrochage, est tracée en fonction de  $q_{tot}^*$  de deux manières : à partir des mesures de la position du sommet des films par thermographie ( $L = z_0 - z_f$ ) et à partir du modèle simplifié ( $L = f(q_{tot}^*)$ ). Comme annoncé au §4.6, on note que la longueur de films dépend fortement du taux d'évaporation, surtout lorsqu'il tend vers 0 : la longueur d'équilibre hydrostatique n'est donc jamais atteinte car le taux d'évaporation n'atteint jamais une valeur nulle dans nos expériences. L'accord entre mesures et prédictions du modèle simplifié est globalement bon. L'écart relatif maximal

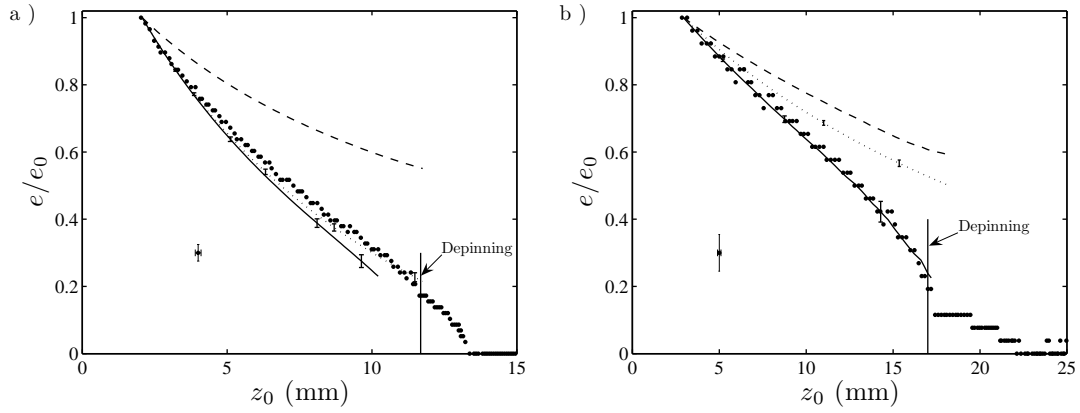


FIG. 5.15 – Epaisseur de film relative  $e/e_0$  en fonction de la position du ménisque principal  $z_0$  pour une évaporation d’heptane dans le tube de 1 mm à  $z = 1$  mm a) et dans le tube de 0,4 mm à  $z = 0,4$  mm b). Points : mesure expérimentale. Ligne pointillée : Prédiction du modèle hydrostatique pur. Ligne pleine : Prédiction du modèle simplifié utilisant la formule de Zhou *et al.* pour le calcul de  $\beta$ . Ligne en tirets : modèle simplifié utilisant la formule de Zhou *et al.* pour calculer  $\beta$  mais en considérant le coin parfait ( $r_0 = 0$ ). Les barres d’erreur verticales des prédictions théoriques correspondent à l’incertitude de mesure sur  $r_0$ .

entre les prédictions du modèle simplifié et les mesures, sur ce tracé  $L = f(q_{tot}^*)$  est en moyenne de 13%. L’accord est notamment très bon pour les cas  $d = 1$  mm vertical heptane,  $d = 0,4$  mm vertical 2-propanol,  $d = 0,4$  mm vertical hexane et  $d = 0,4$  mm horizontal 2-propanol (le cas capillaro visqueux). Il l’est nettement moins pour le cas  $d = 1$  mm vertical 2-propanol, l’écart relatif maximal est alors de 27%. De plus une incohérence entre mesures et théorie apparaît, pour le cas  $d = 1$  mm vertical, la longueur des films mesurée du 2-propanol est supérieure à celle de l’heptane alors que la théorie prévoit l’inverse. Cette incohérence reste inexpliquée. Cependant au vu de l’ensemble des cas analysés, qui couvrent un domaine assez large de nombres capillaires (Ca compris dans  $[1, 32 \times 10^{-6} ; 1, 13 \times 10^{-5}]$  et de Bond (Bo compris dans  $[0 ; 2, 57 \times 10^{-2}]$ ), l’accord entre théorie et expérience se révèle être convenable.

## 5.4 Influence du refroidissement

Les résultats précédents montrent que la prise en compte de l’arrondi interne permet de prédire le décrochage et la dynamique des films pour plusieurs cas expérimentaux. Cependant, pour le cas hexane,  $d = 1$  mm, vertical, on mesure une longueur de film au décrochage de 17,34 mm alors que le modèle prédit une longueur de  $8,54 \pm 0,55$  mm. Nous allons tenter d’expliquer cet écart en analysant l’influence du refroidissement sur les films liquides.

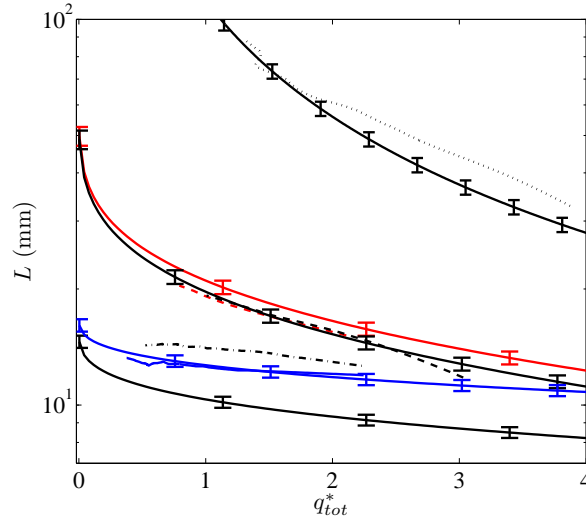


FIG. 5.16 – Longueur des films  $L$  après décrochage (en échelle log), en fonction de  $q_{tot}^*$ . Les courbes issues de l'utilisation du modèle simplifié sont en ligne pleine. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude de mesure sur  $r_0^*$ . La formule de Zhou *et al.* est utilisée pour le calcul de  $\beta$ . Ligne noire du bas : modèle simplifié, 2-propanol  $d = 1$  mm, vertical. Ligne noire du milieu : modèle simplifié, 2-propanol,  $d = 0,4$  mm, vertical. Ligne noire du haut : modèle simplifié, 2-propanol,  $d = 0,4$  mm, horizontal. Ligne bleue : modèle simplifié, heptane,  $d = 1$  mm, vertical. Ligne rouge : modèle simplifié, hexane,  $d = 0,4$  mm, vertical. Ligne en pointillés et tirets noire : mesure, 2-propanol,  $d = 1$  mm, vertical. Ligne en tirets noire : mesure, 2-propanol,  $d = 0,4$  mm, vertical. Ligne pointillée noire : mesure, 2-propanol,  $d = 0,4$  mm, horizontal. Ligne bleue sans barres d'erreur : mesure, heptane,  $d = 1$  mm, vertical. Ligne en tirets rouge : mesure, hexane,  $d = 0,4$  mm, vertical.

Le refroidissement induit par le changement de phase liquide-vapeur a deux conséquences sur les films liquides : il engendre une diminution de la pression partielle d'équilibre de la vapeur et une augmentation de la tension de surface. Nous allons donc analyser chacun de ces effets.

#### 5.4.1 Variation de la pression partielle d'équilibre

Commençons par analyser l'effet de la diminution de la pression partielle d'équilibre de la vapeur. Le fait que la pression partielle d'équilibre soit plus faible en sommet de films qu'au niveau du ménisque principal rend une plus grande partie de l'interface liquide-vapeur “active” vis à vis de l'évaporation. Le liquide s'évapore plus “tôt” le long des films, ce qui engendre une diminution du débit liquide et donc une diminution de l'effet visqueux. Si le frottement visqueux est moins important les films sont alors plus longs. La variation de la pression partielle peut donc potentiellement expliquer la grande longueur de films mesurée

	Refroidissement $\Delta T$ (°C)
Heptane $d = 1$ mm	1,5
Heptane $d = 0,4$ mm	1,3
2-propanol $d = 1$ mm	2,5
2-propanol $d = 0,4$ mm	0,6
Hexane $d = 1$ mm	4,5
Hexane $d = 0,4$ mm	3,5

TAB. 5.1 – Refroidissements maximaux,  $\Delta T = T_a - T_{min}$ , mesurés par thermographie infra rouge.

pour le cas hexane  $d = 1$  mm où le refroidissement le plus important a été mesuré, voir le tableau 5.1. Grâce à la mesure par thermographie infra-rouge, nous avons accès au profil de température de la surface extérieure du capillaire. En supposant que l'interface liquide-vapeur des films est à la même température que la surface extérieure du capillaire, on peut connaître la pression partielle d'équilibre de la vapeur le long des films en utilisant l'équation d'Antoine. Sur la Figure 5.17, les profils de concentration massique d'équilibre de la vapeur  $c_e$  le long des films, juste avant décrochage, sont représentés pour tous les cas expérimentaux. On remarque sur ces profils d'allure exponentielle que le profil du cas 2-propanol

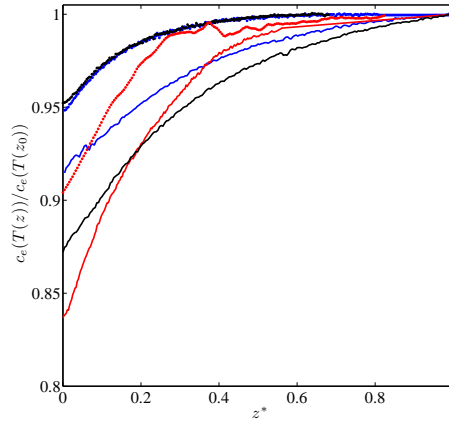


FIG. 5.17 – Variation de la concentration massique de la vapeur le long des films juste avant le décrochage (obtenue à partir des profils de température de la surface extérieure des capillaires). Ligne bleue : heptane  $d = 1$  mm. Points bleus : heptane  $d = 0,4$  mm. Ligne noire : 2-propanol  $d = 1$  mm, Points noirs : 2-propanol  $d = 0,4$  mm. Ligne rouge : hexane  $d = 1$  mm. Points rouges : hexane  $d = 0,4$  mm.

$d = 1$  mm (ligne noire) ressemble assez à celui du cas hexane  $d = 1$  mm (ligne rouge) qui nous intéresse ici. Or, dans le cas du 2-propanol  $d = 1$  mm, nous avons

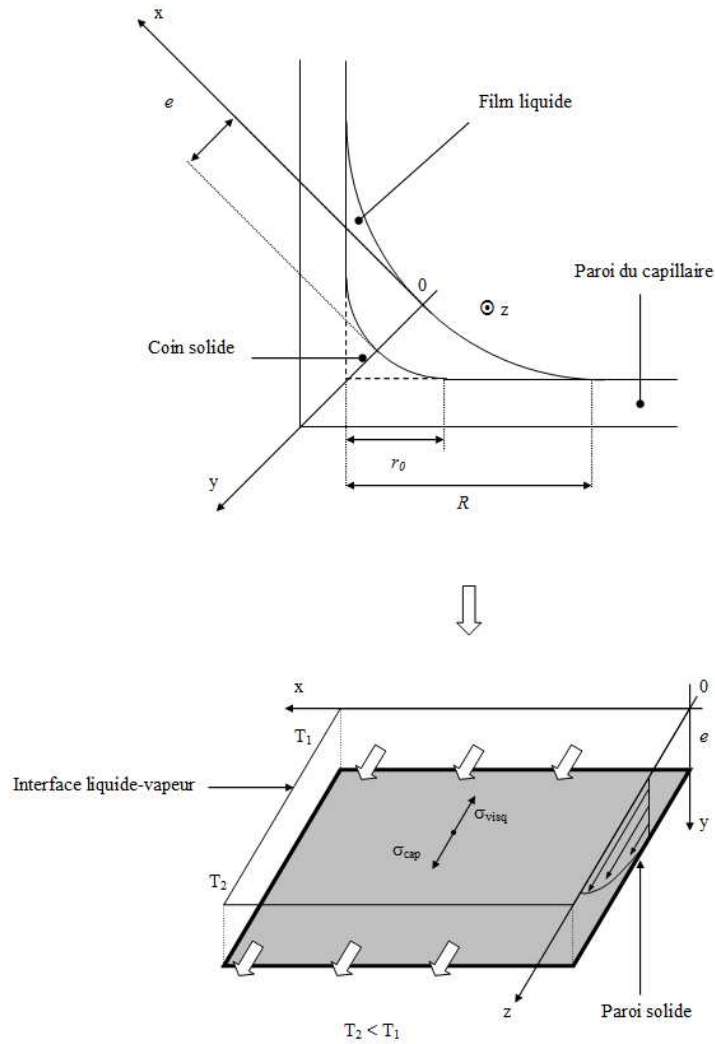


FIG. 5.18 – Schéma de la situation équivalente en film plan

calculé une longueur de film au décrochage proche de celle mesurée (environ 11% d'écart), contrairement au cas hexane  $d = 1$  mm. La variation de la concentration en vapeur ne semble donc pas pouvoir expliquer la grande longueur de film mesurée dans le cas hexane  $d = 1$  mm.

### 5.4.2 Effet Marangoni

Analysons donc maintenant l'effet du refroidissement sur la tension de surface, i.e. l'effet Marangoni. La variation de la température le long de l'interface liquide-vapeur des films liquides, dans la direction de l'axe du capillaire, engendre une variation de la tension de surface qui crée une contrainte tangentielle à l'interface dans la même direction. Pour nos liquides, dont la tension de surface diminue

avec la température, et pour notre situation d'évaporation auto-induite, cette contrainte est dirigée dans le sens de l'écoulement des films, donc l'effet Marangoni "aide" le liquide à s'écouler dans les films liquides<sup>2</sup>.

Pour rendre compte de cet effet, recalculons la résistance hydraulique  $\beta$  en tenant compte de la contrainte à l'interface liquide-vapeur. Pour pouvoir effectuer le calcul de façon simple, nous allons faire une approximation importante en assimilant l'écoulement dans les films liquides à un écoulement en film plan d'épaisseur uniforme soumis à un gradient de température, voir Figure 5.18. Dans cette situation d'écoulement parallèle, si on néglige la force de gravité, l'équation de conservation de la quantité de mouvement, se réduit à :

$$\frac{dp_l}{dz} = \mu_l \frac{d^2v}{dy^2}, \quad (5.26)$$

où  $v$  est la vitesse du liquide dans la direction de l'axe ( $0z$ ). A l'interface liquide-vapeur, la contrainte tangentielle due à la variation de la tension de surface  $\sigma_{cap}$  est donnée par (Guyon *et al.* (2001)) :

$$\sigma_{cap} = \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dz}. \quad (5.27)$$

La contrainte tangentielle due au frottement visqueux dans le liquide,  $\sigma_{visq}$ , est donnée par :

$$\sigma_{visq} = \mu_l \left. \frac{dv}{dy} \right|_{y=0}. \quad (5.28)$$

La contrainte tangentielle totale à l'interface liquide-vapeur,  $\sigma_{cap} + \sigma_{visq}$ , devant être nulle, on obtient, pour le gradient de vitesse liquide à l'interface, la relation :

$$\left. \frac{dv}{dy} \right|_{y=0} = -\frac{1}{\mu} \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dz}. \quad (5.29)$$

L'adhérence du liquide à la paroi solide impose :

$$v(y = e) = 0. \quad (5.30)$$

Les conditions limites 5.29 et 5.30 permettent d'intégrer l'équation 5.26, afin d'obtenir de le profil de vitesse :

$$v = \frac{1}{2\mu_l} \frac{dp_l}{dz} e^2 \left( \frac{y^2}{e^2} - 1 \right) - \frac{1}{\mu_l} \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dz} e \left( \frac{y}{e} - 1 \right). \quad (5.31)$$

---

<sup>2</sup>Comme le montre, entre autres, le travail de Buffone & Sefiane (2004), l'évaporation est plus intense au niveau de la ligne triple. Il existe donc, en toute rigueur, également un gradient de température le long de l'interface liquide-vapeur dans le plan orthogonal à l'axe du capillaire. Un gradient de tension de surface existe donc dans cette direction. Ce gradient de tension de surface va engendrer une contrainte tangentielle à l'interface dans le plan perpendiculaire à l'axe du capillaire et symétrique par rapport à la bissectrice du coin. Ici, on choisit de ne pas considérer le mouvement du liquide engendré par cette contrainte.



	$\frac{d\gamma}{dT} (\times 10^3 \text{ N m}^{-1} \text{ K}^{-1})$
Hexane	-0,102
Heptane	-0,099
2-propanol	-0,079

TAB. 5.2 – Valeurs de  $\frac{d\gamma}{dT}$  des liquides utilisés.

	M
Hexane $d = 1 \text{ mm}$	0,10
Hexane $d = 0,4 \text{ mm}$	0,045
Heptane $d = 1 \text{ mm}$	0,030
Heptane $d = 0,4 \text{ mm}$	0,015
2-propanol $d = 1 \text{ mm}$	0,037
2-propanol $d = 0,4 \text{ mm}$	0,005

TAB. 5.3 – Valeurs de M pour chacun des cas expérimentaux.

A partir de cette expression du profil de vitesse, on peut calculer la vitesse moyenne  $\langle v \rangle$  :

$$\langle v \rangle = \frac{1}{e} \int_0^e v dy = -\frac{e^2}{3\mu_l} \frac{dp_l}{dz} + \frac{e}{2\mu_l} \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dz}. \quad (5.32)$$

Pour un film liquide, par définition, la résistance hydraulique (Ransohoff & Radke)  $\beta$  est donnée par :

$$\beta = \frac{A_c R^2}{\langle v \rangle A \mu_l} \left( -\frac{dp_l}{dz} \right), \quad (5.33)$$

où  $A = \lambda(R^2 - r_0^2)$  est la section de passage des films liquides. En assimilant l'écoulement du film liquide à un écoulement en film plan<sup>3</sup>, on peut utiliser l'équation 5.32 donnant la vitesse moyenne dans ce cas et l'expression de  $\beta$  devient :

$$\beta = \frac{A_c R^2}{A \left( \frac{e^2}{3} - \frac{e}{2} \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dz} \left( \frac{dp_l}{dz} \right)^{-1} \right)}, \quad (5.34)$$

où l'on voit bien, comme annoncé ci-dessus, que l'existence d'un gradient de température, le long des films, tend à diminuer la résistance hydraulique, le groupement  $-\frac{e}{2} \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dz} \left( \frac{dp_l}{dz} \right)^{-1}$  étant positif. On peut utiliser cette dernière expression de  $\beta$  pour estimer l'importance de l'effet Marangoni sur l'écoulement dans les films liquides. Pour cela, calculons le rapport entre le terme  $\frac{e^2}{3}$  et le terme

<sup>3</sup>Cette hypothèse n'est en réalité valable que dans la limite  $e \rightarrow 0$  pour un arrondi interne parfait.

$-\frac{e}{2} \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dz} \left( \frac{dp_l}{dz} \right)^{-1}$  du dénominateur de l'expression de  $\beta$  que l'on notera  $M$  et qui s'exprime comme suit :

$$M = \frac{3}{2e} \frac{d\gamma}{dT} \frac{dT}{dz} \left( -\frac{dp_l}{dz} \right)^{-1} \approx -\frac{3}{2e} \frac{d\gamma}{dT} \frac{\Delta T}{\Delta p_l}, \quad (5.35)$$

où  $\Delta p_l = \gamma(T_a)(r_0^{-1} - R_{mp}^{-1})$  et  $\Delta T = T_a - T_{min}$ . L'épaisseur des films  $e$  est présente dans cette dernière expression. Elle n'est pas constante le long des films, mais ici nous choisissons de la considérer constante pour pouvoir calculer une valeur de  $M$  représentative de chaque cas expérimental. Pour le calcul de  $M$ , nous posons donc :  $e = (\sqrt{2} - 1)(R_{mp} - r_0)$ . Finalement,  $M$  est donné par :

$$M = -\frac{3}{2(\sqrt{2} - 1)(R_{mp} - r_0)} \frac{d\gamma}{dT} \frac{\Delta T}{\Delta p_l}. \quad (5.36)$$

Pour chacun des cas expérimentaux, on peut calculer  $M$  en utilisant le refroidissement  $\Delta T$  mesuré par thermographie infra-rouge (voir tableau 5.1) et la valeur de  $\frac{d\gamma}{dT}$  de chacun des liquides, voir le tableau 5.2. Les valeurs de  $M$  ainsi calculées sont fournies dans le tableau 5.3. Pour le cas hexane  $d = 1$  mm, la valeur de  $M$  est plus de deux fois supérieure à celle des autres cas. L'effet Marangoni est donc *a priori* plus marqué pour ce cas et pourrait donc expliquer la grande longueur de film mesurée.

Finalement, cette analyse montre que le refroidissement induit par l'évaporation permet aux films d'être plus longs. Une étude plus complète consacrée à l'influence du refroidissement permettrait de savoir de façon plus précise si "l'allongement" des films est plutôt dû à l'effet de la variation de la pression partielle ou à l'effet Marangoni.

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle de l'hydrodynamique des films prenant en compte l'arrondi interne des coins des capillaires est développé. Pour le cas hydrostatique (pas d'écoulement dans les films), en considérant que l'arrondi interne des coins des capillaires constitue la limite inférieure du rayon de courbure  $R$ , une loi qui prédit l'extension des films est proposée :  $L_{max} = \frac{R_{mp}}{Bo} \left( \frac{1}{r_0^*} - 1 \right)$ . Elle a été vérifiée expérimentalement en mesurant l'amincissement par gravité de films d'huile silicone non volatile. Pour le cas où le liquide est volatil, le modèle présenté au Chapitre 3 est amélioré. La diffusion de la vapeur dans la phase gaz et l'arrondi interne sont pris en compte. Le système d'équations à résoudre forme alors un problème de conditions aux limites qui est résolu en utilisant une méthode numérique spécifique. L'analyse des résultats montre que le débit liquide peut être considéré constant le long des films, ce qui permet proposer un modèle simplifié à une équation. On montre également et surtout que la longueur de films dépend

fortement de l'arrondi interne. Ceci a été vérifié expérimentalement : les longueurs de films au décrochage de l'évaporation d'un même liquide dans deux capillaires carrés de tailles équivalentes mais ayant des arrondis internes différents sont très différentes. Pour plusieurs cas expérimentaux, l'écart entre la longueur de films au décrochage prédite par le modèle complet et la longueur de films mesurée au décrochage est inférieur à 11,2%. L'assèchement du sommet des films est donc bien prédit en prenant en compte l'arrondi interne. Avant décrochage, le modèle simplifié prédit correctement l'épaisseur de film mesurée. Après décrochage, le modèle simplifié est utilisé pour prédire la longueur de films et l'accord avec les mesures expérimentales est satisfaisant. La prise en compte de l'arrondi interne se révèle donc être indispensable pour prédire quantitativement la longueur et l'épaisseur des films de liquide volatil ou non volatil dans un capillaire carré.



# Conclusion

Les travaux relatifs à l'évaporation en capillaire montrent que le taux d'évaporation dépend de l'interaction entre le transport de la vapeur dans la phase gaz, l'effet Kelvin, les films adsorbés et les films liquides. En choisissant des tailles de capillaires carrés suffisamment grandes ( $d \geq 100 \mu\text{m}$ ), cette étude est consacrée à l'effet des films liquides.

Un dispositif et un protocole expérimental ont été mis en place afin de réaliser des expériences d'évaporation en capillaire carré. Faute d'un moyen simple de contrôler la diffusion de la vapeur en sommet de capillaire, il a été choisi de ne pas imposer de condition limite en sommet de capillaire et de laisser le liquide, confiné dans le capillaire, s'évaporer dans un grand volume d'air stagnant. Le contrôle en température étant primordial pour ces expériences d'évaporation qui peuvent durer plusieurs heures, la pièce où se déroulent les expériences est climatisée. Malheureusement, le fonctionnement intermittent du système de climatisation perturbe la cinétique d'évaporation quand un capillaire de petite dimension est utilisé à cause de la dilatation/contraction du liquide contenu dans la seringue. Cependant, cette perturbation est négligeable quand des capillaires de plus de  $400 \mu\text{m}$  de côté sont utilisés.

En utilisant des techniques de visualisation par ombroscopie, la longueur (avant décrochage) et l'épaisseur des films ainsi que le taux d'évaporation ont pu être mesurés. Le refroidissement induit par l'évaporation du liquide en sommet de films a été mesuré et localisé par une méthode de thermographie infra-rouge spécifique. La mesure de la position du sommet des films couplée à la mesure de la position du ménisque principal permet de mesurer la longueur des films après décrochage. Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier la taille du capillaire et son orientation, pour plusieurs liquides présentant des volatilités différentes. La reproductibilité des expériences est satisfaisante quand un alcane est choisi comme liquide volatil. Elle l'est moins pour les expériences utilisant du 2-propanol. Il serait intéressant de savoir si cette différence est liée au caractère polaire du 2-propanol.

Cependant, pour toutes les expériences, on observe la même cinétique d'évaporation. Par analogie avec l'étude du séchage des milieux poreux, trois principales phases d'évaporation sont identifiables pour chaque expérience : CRP, FRP et RFP. Les différentes techniques de mesure permettent de caractériser chacune de ces phases. Pendant la CRP, les films sont connectés au sommet du capillaire, leur

épaisseur diminue à cause des effets visqueux et gravitaire ce qui engendre la légère diminution du taux d'évaporation. Les films s'amincissent jusqu'à l'assèchement de leurs sommets qui marque alors la fin de la CRP et le début de la FRP. La transition CRP-FRP est brutale car la résistance diffusive additionnelle, due au recul du sommet des films dans le capillaire, est rapidement du même ordre de grandeur que la résistance diffusive externe. Pendant la RFP, le sommet des films a beaucoup reculé dans le capillaire, si bien que le taux d'évaporation ne dépend plus de la résistance diffusive externe. On montre alors que la position du ménisque principal évolue en  $\sqrt{t}$  aux temps longs.

En étudiant l'hydrodynamique et l'hydrostatique des films, on s'aperçoit que l'arrondi interne des coins des capillaires limite l'extension des films liquides. Le modèle hydrodynamique développé, prenant en compte cet arrondi interne, permet de prédire l'épaisseur et la longueur des films pendant chacune des principales phases d'évaporation. Si le refroidissement induit par l'évaporation est trop important le modèle prédit une longueur de films trop courte par rapport à la réalité. Une analyse simplifiée suggère que cet écart pourrait être dû à l'effet Marangoni et/ou à la diminution de la pression partielle.

Finalement, l'analyse de la cinétique d'évaporation couplée à l'analyse de l'hydrodynamique des films permet de dégager une modélisation complète de l'évaporation en capillaire carré d'un liquide peu volatil. Pour cela, il a donc fallu prendre en compte l'arrondi interne des coins, ce petit détail géométrique, qui contrôle l'extension des films et donc la cinétique d'évaporation. Ces éléments montrent que la répartition d'un liquide volatil dans un milieu confiné présentant des singularités géométriques dépend fortement de la géométrie locale. L'étude du séchage des milieux poreux n'en est rendu que plus complexe.

## Perspectives

Durant cette étude, nous avons cherché à contrôler la condition limite en sommet de capillaire. Une méthode élégante pour contrôler la résistance diffusive externe consisterait en un alignement de plusieurs capillaires de même taille accolés les uns aux autres et pris en "sandwich" par deux plaques de verres. Il serait alors simple de fixer une épaisseur de couche diffusive externe en sommet des capillaires en ajustant la distance entre le sommet des capillaires et le haut des plaques et en utilisant une fine membrane poreuse collée sur le bord du hauts des plaques. Un écoulement d'air dans la direction perpendiculaire aux plaques serait alors imposé à la surface de la membrane. En rendant hydrophobes les surfaces des plaques en regard dans cet assemblage on éviterait toute ascension du liquide au dessus du sommet des capillaires. Ainsi, la résistance diffusive externe des capillaires du centre de l'assemblage serait très bien contrôlée et de plus ajustable. En outre, cette situation se rapproche d'une situation "milieu poreux" où les pores sont proches les uns des autres.

La perspective la plus directe, en lien avec l'étude du séchage des milieux poreux, est l'étude de l'effet des films adsorbés et de l'effet Kelvin. Pour les rendre non négligeables, on peut utiliser des canaux de taille très réduite, comme l'a fait Eijkel *et al.* (2005). A ce moment là, il faudrait revoir le dispositif et le protocole expérimental. Cependant, il est possible d'étudier l'effet Kelvin, indépendamment de l'effet des films adsorbés, sans forcément utiliser des canaux de taille très réduite. En effet, il est *a priori* possible d'obtenir de grandes courbures d'interface dans un capillaire carré, de taille équivalente à celles rencontrées dans cette étude, si les coins de ce dernier sont suffisamment peu arrondis. Malheureusement, il paraît difficile de se procurer des capillaires carrés en verre avec un faible arrondi interne. Par contre, les techniques de gravure sur silicium permettent d'obtenir des coins "parfaits". Il serait alors intéressant de réaliser, dans ces coins, des expériences d'évaporation, d'imbibition ou d'hydrostatique pour observer l'effet Kelvin qui apparaîtrait alors en sommet des films. Expérimentalement, ce genre de support étant extrêmement sensible à la contamination, des précautions spécifiques de nettoyage et de stockage devraient alors être prises.

Comme nous l'avons vu à la fin du chapitre 5, la théorie développée n'est plus en accord avec les résultats des expériences quand le refroidissement est trop important. La prise en compte de l'effet thermique dans la modélisation s'avère donc être indispensable dans ce cas et constitue à elle seule un travail conséquent.





# Bibliographie

- ABRAHAM, A.J. & BEAN, C.P. 1989 A simple method for measurement of the diffusion of vapors. *American Journal of Physics* **57** (4), 325–330.
- BENKHALIFA, M., ARNAUD, G. & FOHR, J.P. 1995 The viscous air flow pattern in the stefan diffusion tube. *Transport in Porous Media* **19** (1), 15–36.
- BIRD, R.B., STEWART, W.E. & LIGHTFOOT, E.N. 2002 *Transport Phenomena*. New-York : Wiley.
- BUFFONE, C. & SEFIANE, K. 2004 IR measurements of interfacial temperature during phase change in a confined environment. *Experimental Thermal and Fluid Science* **29**, 65–74.
- CAMASSEL, B. 2003 Contribution à l'étude du changement de phase liquide vapeur en milieu poreux. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- CAMASSEL, B., SGHAIER, N., PRAT, M. & BEN NASRALLAH, S. 2005 Ions transport during evaporation in capillary tubes of polygonal cross section. *Chemical Engineering Science* **60**, 815–826.
- CHAUVET, F., DURU, P., GEOFFROY, S. & PRAT, M. 2009 Three periods of drying of a single square capillary tube. *Physical Review Letters* **103**, 124502.
- CHEN, Y., WEISLOGEL, M. M. & NARDIN, C. L. 2006 Capillary-driven flows along rounded interior corners. *Journal of Fluid Mechanics* **566**, 235–271.
- CONCUS, P. & FINN, R. 1974 On capillary free surfaces in the absence of gravity. *Acta Math* **132**, 177–98.
- COUSSOT, P. 2000 Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *The European Physical Journal B* **15**, 557–566.
- DE GENNES, P.G. 1985 Wetting : statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics* **57** (3), 827–863.
- DE GENNES, P.G., BROCHARD-WYART, F. & QUÉRÉ, D. 2005 *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris : Belin.

- DONG, J., WANG, A., SIMON NG, K.Y. & MAO, G. 2006 Self-assembly of octadecyltrichlorosilane monolayers on silicon-based substrates by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* **515**, 2116–2122.
- EIJKEL, J.C.T., DAN, B., REEMEIJER, H.W., HERMES, D.C., BOMER, J.G. & VAN DEN BERG, A. 2005 Strongly accelerated and humidity independent drying of nanochannels induced by sharp corners. *Physical Review Letters* **95**, 256107–1/4.
- FRYER, D.S., PETERS, R.D., JUN KIM, E., TOMASZEWSKI, J.E., DE PABLO, J.J. & NEALEY, P.F. 2001 Dependence of the glass transition temperature of polymer films on interfacial energy and thickness. *Macromolecules* **34** (16), 5627–5634.
- GUYON, E., HULIN, J.P. & PETIT, L. 2001 *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences Editions.
- HEINZELMANN, F.J., WASAN, D.T. & WILKE, C.R. 1965 Concentration profiles in a stefan diffusion tube. *I/EC Fundamentals* **4**, 55–61.
- HOFFMAN, R.L. 1974 Study of the advancing interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **50** (2), 228–241.
- HORNY, N. 2003 FPA camera standardisation. *Infrared Physics & Technology* **44**, 109–119.
- INCROPERA, F.P., DEWITT, D.P., BERGMAN, T.L. & LAVINE, A.S. 2007 *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, sixth edn. Wiley.
- KERKHOF, P.J.A.M. & GEBOERS, M.A.M. 2005 Toward a unified theory of isotropic molecular transport phenomena. *AIChE Journal* **51**, 79–21.
- KIM, N.S. 2005 Analyse expérimentale d'un jet turbulent impactant sur une plaque plane et sur un obstacle de section carrée. PhD thesis, Université Paul Sabatier.
- MASON, G. & MORROW, N. R 1984 Meniscus curvatures in capillaries of uniform cross-section. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions* **80** (9), 2375–2393.
- MEYER, J.P & KOSTIN, M.D. 1974 Circulation phenomena in stefan diffusion. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **18**, 1293–1297.
- PAJANI, D. 2005 Thermographie ir : prudence pour mesurer la température des fils chauds. *www.mesures.com* **778**.
- PRAT, M. 2002 Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical Engineering Journal* **86** (1-2), 153–164.

- PRAT, M. 2007 On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **50**, 1455–1468.
- RANSOHOFF, T.C. & RADKE, C.J. 1988 Laminar flow of wetting liquid along the corners of a predominantly gas-occupied noncircular pore. *Journal of Colloid and Interface Science* **121**, 392–398.
- SALCEDO-DÍAZ, R., RUIZ-FEMENIA, R., KERKHOF, P.J.A.M. & PETERS, E.A.J.F. 2008 Velocity profiles and circulation in stefan-diffusion. *Chemical Engineering Science* **63** (19), 4685–4693.
- SERIN, V. 2007 Etude hydrodynamique et thermique de la vaporisation dans un micro-canal de section carrée : application aux micro-boucles diphasiques à pompe capillaire. PhD thesis, Université de Toulouse UPS.
- SHAMPINE, L.F., REICHEL, M.W. & KIERZENKA, J. 2000 Solving boundary value problems for ordinary differential equations in matlab with bvp4c. *math-works* .
- STEFAN, J. 1871 Über das gleichgewicht und die bewegung in besondere die diffusion von gasgemengen. *Sitzungsber Math-Naturwiss. Akad. Wiss. Wien* **63**, 63–124.
- VAN BRAKEL, J. 1980 *Advances in Drying* , vol. 1. New York : Hemisphere.
- WESTBY, M. F. 1992 Heat transfer measurements using infrared thermography in rarefied flows. *Technical Memorandum W1, Defence Research Agency, Farnborough, UK* .
- WHITAKER, S. 1991 Role of the species momentum equation in the analysis of the stefan diffusion tube. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **30**, 978–983.
- WONG, H., MORRIS, S. & RADKE, C. 1992 Three dimensional menisci in polygonal capillaries. *Journal of Colloid and Interface Science* **148**, 317–336.
- YANG, L. & HOMSY, G. M. 2006 Steady three-dimensional thermocapillary flows and dryout inside a v-shaped wedge. *Physics of Fluids* **18** (4), 042107.
- YIOTIS, A.G., BOUDOUVIS, A.G., STUBOS, A.K., TSIMPANOIANNIS, I.N. & YORTSOS, Y.C. 2004 The effect of liquid films on the drying of porous media. *AIChE Journal* **50** (11), 2721–2737.
- ZHOU, D., BLUNT, M. & ORR, F.M. 1997 Hydrocarbon drainage along corners of noncircular capillaries. *Journal of Colloid and Interface Science* **187**, 11–21.



# Annexe A

## Reproductibilité des expériences

Chaque expérience présentée dans ce document a été réalisée plusieurs fois afin de vérifier que le phénomène observé est suffisamment reproductible pour pouvoir interpréter les mesures et les confronter à la théorie. La superposition des différents tracés  $E = f(z_0)$ , pour une configuration expérimentale donnée, permet d'estimer "visuellement" la reproductibilité d'une expérience d'évaporation. Sur la Figure A.1, pour chacun des cas expérimentaux étudiés, plusieurs tracés  $E = f(z_0)$  sont représentés. On remarque tout d'abord, comme il est indiqué au Chapitre 4, que pour tous les cas expérimentaux, la courbe  $E = f(z_0)$  a toujours la même allure. Il est possible d'estimer un taux de reproductibilité sur la mesure du taux d'évaporation en mesurant la dispersion (écart type / moyenne) du taux d'évaporation d'une expérience à l'autre pour une position de ménisque principal donnée. On choisit de mesurer cette dispersion pour deux positions de ménisque principal : la première pendant la CRP, quand  $z_0$  vaut environ la moitié de la position du ménisque principal à la transition CRP-FRP et la deuxième pendant la FRP, quand le taux d'évaporation a environ diminué de moitié. Il est également possible d'estimer un taux de reproductibilité sur la mesure de  $z_0$  au décrochage en calculant la dispersion des valeurs de  $z_0$  à la transition CRP-FRP, voir §4.4. Ces trois taux de reproductibilité sont fournis pour chacun des cas expérimentaux dans le tableau A.1 (attention, plus ce taux est élevée et moins la reproductivité est bonne!).

Pendant la CRP, le taux de reproductibilité sur la mesure du taux d'évaporation est toujours inférieur ou égal à 10% pour chacun des cas expérimentaux. On remarque que la mesure de  $z_0$  au décrochage est globalement plus reproductible que la mesure du taux d'évaporation. Cela peut s'expliquer pour l'effet limitant de l'arrondi interne sur l'extension des films liquides. En effet, au Chapitre 5, on montre que la longueur de films au décrochage est plus sensible au degré d'arrondi interne qu'au taux d'évaporation, voir §5.2. Pour les expériences au 2-propanol, le taux de reproductibilité sur la mesure du taux d'évaporation pendant la FRP et le taux de reproductibilité sur la mesure de  $z_0$  au décrochage sont globalement plus élevés que pour les autres. Il est difficile de proposer une

	$\frac{\Delta E}{E}$ CRP (%)	$\frac{\Delta E}{E}$ FRP (%)	$\frac{\Delta z_0}{z_0}$ (%)
Heptane $d = 1$ mm vertical	7	6	1,5
Heptane $d = 0,4$ mm vertical	9	5	2,3
Hexane $d = 1$ mm vertical	4	4	1,5
Hexane $d = 0,4$ mm vertical	7	12	7,5
2-propanol $d = 1$ mm vertical	7	42	11
2-propanol $d = 0,4$ mm vertical	4	18	14
2-propanol $d = 0,4$ mm horizontal	10	12	2

TAB. A.1 – Taux de reproductibilité des différents cas expérimentaux. Deuxième colonne : taux de reproductibilité sur la mesure du taux d'évaporation pendant la CRP, troisième colonne : taux de reproductibilité sur la mesure du taux d'évaporation pendant la FRP, quatrième colonne : taux de reproductibilité sur la mesure de  $z_0$  au décrochage.

explication précise sur cette différence. Cependant, on peut avancer l'hypothèse que cela pourrait être dû à la nature polaire du 2-propanol (contrairement aux deux alcanes utilisés qui sont apolaires) qui pourrait induire des variations d'angle de contact le long des films liquides et d'une expérience à l'autre (voir De Gennes *et al.* (2005)).

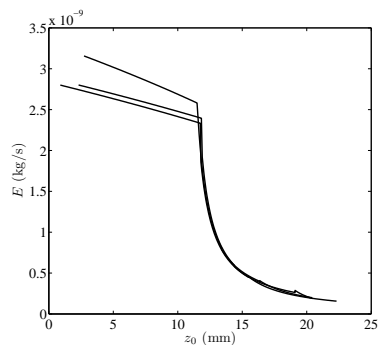
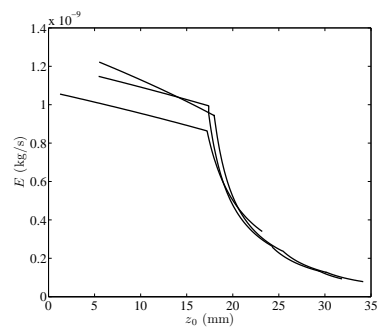
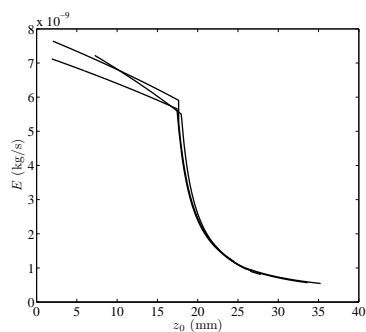
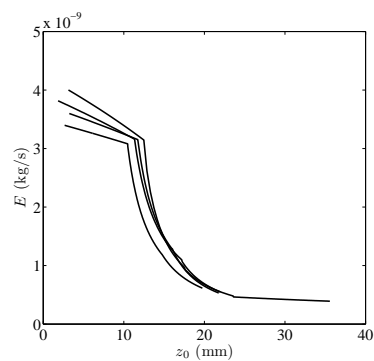
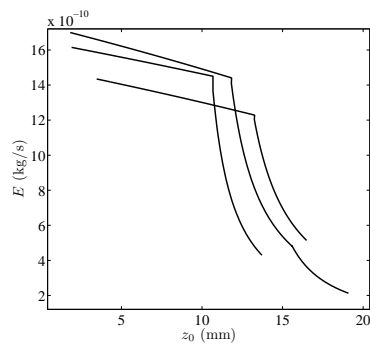
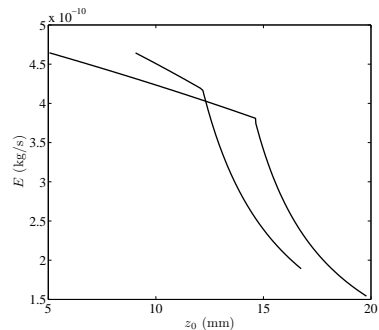
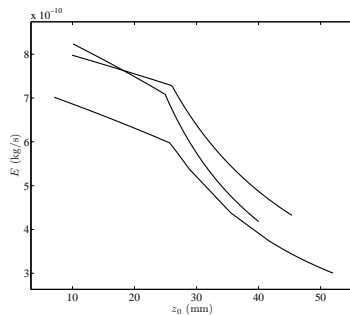
Heptane,  $d = 1$  mm, verticalHeptane,  $d = 0,4$  mm, verticalHexane,  $d = 1$  mm, verticalHexane,  $d = 0,4$  mm, vertical2-propanol,  $d = 1$  mm, vertical2-propanol,  $d = 0,4$  mm, vertical2-propanol,  $d = 0,4$  mm, horizontal

FIG. A.1 – Plusieurs tracés du taux d'évaporation  $E$  en fonction de la position du ménisque principal  $z_0$  pour tous les cas expérimentaux. La procédure d'ajustement détaillée au §2.3.2 est utilisée pour calculer  $E$ .





## Annexe B

### Evaporation quasi-stationnaire

Ici, nous montrons que les situations d'évaporation en capillaire carré peuvent être considérées comme étant dans un état quasi-stationnaire.

Le temps caractéristique de séchage d'un capillaire  $\tau_{sec}$  est donné par :

$$\tau_{sec} = \frac{d}{dz_0/dt}. \quad (B.1)$$

La vitesse du ménisque principal  $dz_0/dt$  peut être reliée au taux d'évaporation  $E$  par :

$$dz_0/dt = \frac{E}{\rho_l d^2 (1 - \lambda(2\chi)^{-2})} \approx \frac{E}{\rho_l d^2}, \quad (B.2)$$

si bien que  $\tau_{sec}$  se réécrit :

$$\tau_{sec} = \frac{\rho_l d^3}{E}. \quad (B.3)$$

Ce temps est à comparer au temps caractéristique de la diffusion de la vapeur dans la phase gazeuse,  $\tau_{diff} = d^2/D$ , et au temps caractéristique de relaxation de l'interface liquide-vapeur,  $\tau_{int} = (\mu_l d)/\gamma$ . Pour un capillaire carré  $d = 1$  mm,  $E$  est de l'ordre de  $10^{-9}$  kg/s (voir annexe A), on peut alors calculer comparer ces différents temps caractéristiques :

$$\frac{\tau_{diff}}{\tau_{sec}} = \frac{E}{\rho_l D d} \approx 10^{-3}, \quad (B.4)$$

$$\frac{\tau_{int}}{\tau_{sec}} = \frac{\mu_l E}{\gamma d^2 \rho_l} \approx 10^{-8}. \quad (B.5)$$

Cette analyse est valable pour toutes les situations rencontrées dans cette étude et montre que le système étudié est dans un état quasi-stationnaire.



## Annexe C

# Simulation numérique du transport par diffusion de la vapeur

### C.1 Mise en équations

La transport stationnaire de la vapeur par diffusion dans la phase gaz, supposée stagnante et infinie, est simulé numériquement dans la limite diluée, i.e. pour les liquides très peu volatils ( $x_e \ll 1$ ). Dans cette limite, l'équation à résoudre sur le domaine de la phase gaz est  $\Delta x = 0$  ( $x$  est la fraction molaire de vapeur).

L'équation de transport générale qui régit le mécanisme de diffusion du mélange binaire est :

$$\vec{n}_v = x(\vec{n}_v + \vec{n}_a) - \xi D \overrightarrow{grad}(x), \quad (C.1)$$

où  $n_v$  est le flux molaire de vapeur,  $n_a$  le flux molaire d'air,  $\xi$  la densité molaire du mélange et  $D$  le coefficient de diffusion de la vapeur dans l'air. Comme dans le cas du tube de Stefan, l'hypothèse de gaz stagnant est employée pour l'air, ce qui conduit à  $n_a = 0$  sur tout le domaine de la phase gaz. En supposant que le mélange est dilué ( $x \ll 1$ ), l'équation C.1 se réécrit :

$$\vec{n}_v = -\xi D \overrightarrow{grad}(x) \quad (C.2)$$

Nous nous intéressons à une situation stationnaire, si bien que  $div(\vec{n}_v) = 0$  et donc l'équation C.2 se réduit à :

$$\Delta x = 0. \quad (C.3)$$

La densité molaire du mélange est constante car elle dépend uniquement de la pression  $p_a$  et de la température  $T_a$  de la phase gaz, qui sont raisonnablement supposées constantes ici. Le coefficient de diffusion est lui aussi constant car en phase gazeuse il dépend principalement de la température et de la pression et très peu de la concentration. L'équation C.3 doit être résolue sur le domaine de la phase gaz avec les conditions aux limites suivantes :

- $x = x_e$ , sur l'interface liquide-vapeur ( $x_e$  est la fraction molaire d'équilibre de la vapeur),
- $\vec{\text{grad}}(x) \cdot \vec{n} = 0$ , sur les parois du capillaire ( $\vec{n}$  est la normale à la paroi),
- $x = 0$ , à l'infini.

## C.2 Positionnement de l'interface liquide-vapeur

La position de l'interface liquide-vapeur dépend de la forme des films liquides. Ici, on considère qu'ils sont dans un état hydrostatique. Un amincissement par gravité est imposé et l'effet visqueux induit par le pompage capillaire n'est pas pris en compte. La forme des films est calculée en utilisant le modèle de Serin (2007) en y incluant la force de gravité pour simuler l'amincissement des films par gravité. Le film est divisé en trois régions :

- le ménisque principal,
- une zone de raccordement,
- les films liquides.

Dans chacune de ces zones, la courbure de l'interface est décrite par deux rayons de courbure. Le premier rayon de courbure est contenu dans le plan perpendiculaire à l'axe du tube, le second est contenu dans le plan parallèle à l'axe du tube. Dans le plan perpendiculaire à l'axe du tube, on suppose que la forme de l'interface est un arc de cercle. L'arrondi interne des coins est pris en compte en tant que borne inférieure du premier rayon de courbure. Sur la Figure C.1, un exemple de calcul de forme de films est représenté. La forme de l'interface liquide-vapeur est calculée en utilisant les propriétés de l'heptane (tension de surface et densité).

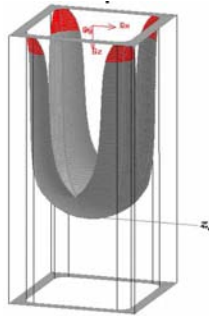


FIG. C.1 – Forme de l'interface liquide-vapeur calculée avec le modèle de Serin (2007).

## C.3 Méthode numérique

L'équation  $\Delta x = 0$  est résolue numériquement, en utilisant le logiciel Fluent, sur un domaine suffisamment grand pour simuler une atmosphère infinie. La condition limite  $x = x_e$  est fixée sur l'interface liquide-vapeur des films liquides.

En utilisant les géométries du système, le problème est résolu sur  $1/8$  du volume total, voir Figure C.2. L'épaisseur, la longueur et les arrondis internes des coins du capillaire de 1 mm Vitrocom sont pris en compte, voir C.1. Les arrondis externes des coins du capillaire ne sont pas pris en compte. La condition limite  $\vec{\text{grad}}(x) \cdot \vec{n} = 0$  est fixée sur toute la surface sèche de la paroi du tube. La condition limite  $x = 0$  est fixée sur la sphère de rayon  $r_s$  centrée au centre de la section de passage du sommet du capillaire. Le résultat du calcul est indépendant du rayon du cercle quand il est supérieur à  $5d$ .

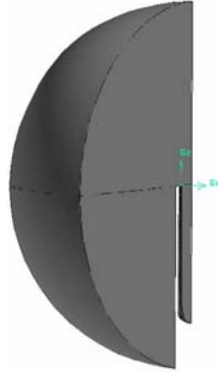


FIG. C.2 – Domaine de calcul utilisé. Par le jeu des symétries, le calcul est réalisé sur  $1/8$  du volume total. Le volume de gaz dans le capillaire est visible, le volume de gaz à l'extérieur du capillaire est contenu dans la sphère.

Pour plusieurs positions de ménisque principal, inférieures à la longueur maximale des films liquides, la forme des films liquides est calculée, puis l'équation  $\Delta x = 0$  est résolue. Pour étudier l'effet du décrochage sur le taux d'évaporation, le calcul est également réalisé plusieurs positions du sommet des films.



## Annexe D

### Résistance hydraulique

Dans cette annexe les formules et les valeurs renseignant la résistance hydraulique  $\beta$  d'un film liquide à interface libre sont fournies

#### D.1 Formule analytique pour $\beta$ selon Zhou *et al.*

Pour un arrondi interne parfait :

$$\beta = \frac{12\sin^2\alpha(1-B)^2(\psi_1 - B\psi_2)(\psi_3 - (1-B)r)^2}{(1-\sin\alpha)^2B^2(\psi_1 - B\psi_2 - (1-B)r^2)^3}, \quad (\text{D.1})$$

où  $\alpha$  est le demi angle du coin et  $B = (\pi/2 - \alpha)\tan\alpha$ ,  $\psi_1 = \cos^2(\alpha + \theta) + \cos(\alpha + \theta)\sin(\alpha + \theta)\tan\alpha$ ,  $\psi_2 = 1 - \theta/(\pi/2 - \alpha)$  et  $r = r_0/R$ .

#### D.2 Formule analytique pour $\beta$ selon Chen *et al.*

Pour un arrondi interne parfait et un liquide parfaitement mouillant :

$$\beta = \frac{f^2}{F_i} \frac{1 + T_c^2}{(1 - r_0^*)^2 T_c^2} \left( 1 - \left( \frac{r_0^*}{h^*(1 - r_0^*) + r_0^*} \right)^2 \right)^{-1}, \quad (\text{D.2})$$

où  $f = \sin\alpha/(\cos\alpha - \sin\alpha)$ ,  $T_c = \tan\alpha + f\delta r_0^*/(1 - r_0^*)$ ,  $\delta = \pi/2 - \alpha - \theta$ ,  $h^* = (R - r_0)/(R_{bm} - r_0)$ .  $F_i$  est donnée par :

$$F_i = W \left( \frac{1 + k_\delta \bar{\lambda}}{k_\lambda(1 + \bar{\lambda})} \right)^2 \frac{1 + k_\lambda^2 T^2}{1 + (1 + k_\delta \bar{\lambda})^2 \tan^2\alpha} \quad (\text{D.3})$$

où  $k_\delta = f\delta/\tan\alpha$ ,  $k_\lambda = 1 - r_0^* + k_\delta r_0^*$ ,  $\bar{\lambda} = r_0^*/((1 - r_0^*)h^*)$  et  $T = \tan\alpha/(1 - r_0^*)$ .  $W$  est un coefficient qui dépend de  $h^*$  et  $r_0^*$ . Les valeurs de  $W$  utilisées pour calculer

$\beta$  en fonction de  $r_0^*$  ont été obtenues dans la figure Figure (11) de Chen *et al.* (2006), pour  $h^* = 1/2$ , en suivant les recommandations des auteurs.

### D.3 Valeurs de $\beta$ selon Ransohoff *et al.*

Pour un arrondi interne parfait et un liquide parfaitement mouillant :

$r_0/R$	0	0,2	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9
$\beta$	93.93	97,08	126	256,8	488,6	1338	8605